
Masterarbeit

Herr
Florian Lull

Grundlagenuntersuchungen
zum Schmelzen von Papier

2019

Fakultät **Ingenieurwissenschaften**

Masterarbeit

**Grundlagenuntersuchungen
zum Schmelzen von Papier**

Autor:

Florian Lull

Studiengang:

Lasertechnik

Seminargruppe:

LT17w1-M

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn

Zweitprüfer:

Dr. rer. nat. Michael Panzner

Dresden, Dezember 2019

Bibliografische Angaben

Lull, Florian: Grundlagenuntersuchungen zum Schmelzen von Papier

124 Seiten, 62 Abbildungen, 4 Anlagen, Hochschule Mittweida (FH), Fachbereich Ingenieurwissenschaften

Masterarbeit, 2019

Referat

In der vorliegenden Arbeit werden Grundlagenuntersuchung zum Schmelzen von Papier unter Zuhilfenahme von Laserstrahlung präsentiert. Zum Einen werden Bestrahlungsexperimente von Papier mit CO-Laserstrahlung durchgeführt. Dabei wird auf fluenzabhängige Wechselwirkungsregime, spektroskopische Veränderungen infolge der Bestrahlung sowie auf die Dynamik der Pyrolyse eingegangen. Zum Zweiten wird die resonante Anregung von Molekülschwingungen mittels Laserstrahlung durchstimmbarer Wellenlänge thematisiert. Zuletzt werden Ergebnisse der Kombination von Druck und Laserstrahlung präsentiert. Diese dienen der Reproduzierung und Weiterentwicklung von bereits veröffentlichten Untersuchungsergebnissen. Auf Basis des aktuellen Kenntnisstandes ist ein Schmelzen von Cellulose nicht möglich.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Formelzeichenverzeichnis	X
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	3
3. Theorie	6
3.1. Struktur der Cellulose	6
3.2. Wasserstoffbrückenbindungen	9
3.2.1. Allgemeines	9
3.2.2. Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose	10
3.3. IR-Spektroskopie	14
3.3.1. ATR-FTIR-Spektroskopie	17
3.3.2. IR-Spektrum der Cellulose	20
3.3.3. Unterscheidung der Cellulose-Konfigurationen	22
3.3.4. Kristallinitätsindex	24
3.4. Laserstrahlung-Papier-Wechselwirkung	26
3.5. Schmelzen von Polymeren	28
3.6. Pyrolyse	30
3.6.1. Langsame Pyrolyse	30
3.6.2. Blitzpyrolyse	30
3.6.3. Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte	32
4. Material und Methoden	34
4.1. Faserstoffcharakterisierung	34
4.2. Charakterisierung der Laseranlagen	37
4.3. Entwicklung der Pressvorrichtung	39
5. Auswertung und Diskussion	45
5.1. Bestrahlung mit CO-Laserstrahlung	45
5.1.1. Schwellfluenzen und Fluenzregime	45
5.1.2. Spektroskopische Untersuchungen	49
5.1.3. Kurzzeitschmelze und Blitzpyrolyse	55

5.1.4. Einfluss der Umgebungsbedingungen	63
5.1.5. Abschnittszusammenfassung	65
5.2. Resonante Anregung von Molekülschwingungen	67
5.3. Kombination von Druck und Laserstrahlung	70
5.3.1. Voruntersuchungen	70
5.3.2. Einfluss der Prozessparameter	74
5.3.3. Fügen von Papier	87
5.3.4. Abschnittszusammenfassung	89
6. Zusammenfassung	91
7. Ausblick	92
Literaturverzeichnis	99
Danksagung	100
Selbstständigkeitserklärung	101
A. IR-Spektroskopie	102

Abbildungsverzeichnis

3.1. α - (links) und β -D-Glukopyranose (rechts).	6
3.2. Cellobiose.	7
3.3. Cellulose.	7
3.4. Mikroskopischer Aufbau der Cellulose nach [1]: 1 - Cellulosefaser, 2 - Mikrofibrille, 3 - kristalliner Bereich, 4 - amorpher Bereich.	8
3.5. Energie als Funktion des Abstandes.	10
3.6. Wasserstoffbrückennetzwerk in Cellulose I.	11
3.7. Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Cellulose II-Konfiguration in der 020-Ebene. Links: „down“-Kette, rechts: „up“-Kette.	12
3.8. Links: Dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Cellulose II-Konfiguration in der 110-Ebene [2]. Rechts: Koordinatensystem der Kristallachsen mit der 020- (grün) und der 110-Ebene (rot).	12
3.9. Dipolmomentänderung bei Molekülschwingung nach [3].	15
3.10. Schwingungsformen eines dreiatomigen, linearen Moleküls nach [3].	16
3.11. Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl für ein Papier-Substrat.	17
3.12. Prinzipskizze ATR-Spektroskopie.	18
3.13. Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl am Beispiel eines ATR-Spektrums (links) und eines Spektrums der totalen Absorption (rechts) eines Linters-Substrates der Dicke $(518 \pm 55) \mu\text{m}$	19
3.14. IR-Spektrum eines cellulosedominierten Papiersubstrates.	21
3.15. Intensität als Funktion der Wellenzahl für ein Cellulose I-dominiertes Papier-Substrat und eine Cellulose II-dominierte Cellophanfolie.	23
3.16. Bestimmung des totalen Kristallinitätsindex eines Cellulose II-Substrats (Cellophan).	25
3.17. Lineare Absorption durch energetischen Übergang eines Elektrons (roter Pfeil) und durch Anregung einer Molekülschwingung (grüner Pfeil) nach [4].	27
3.18. Spezifisches Volumen in Abhängigkeit der Temperatur für amorphe, teilkristalline und kristalline Polymere.	29
3.19. Broido-Shafizadeh-Modell.	31

3.20. Zersetzungsprodukte der Cellulose im festen Aggregatzustand nach [5].	33
4.1. Unbestrahlte Papiersubstrate bei 300-facher (oben) und 1000-facher Vergrößerung (unten). Von links nach rechts: Linters, Sulfat, Sulfit, CTMP.	35
4.2. Absorptions-ATR-Spektren der unbestrahlten Papier-Substrate. . . .	37
4.3. Pressvorrichtung, Version 1.	40
4.4. Pressvorrichtung, Version 2.	41
4.5. Pressvorrichtung, Version 3.	43
4.6. Presskraft in Abhängigkeit des verwendeten Luftdrucks.	43
5.1. Sulfat-Substrat nach Bestrahlung bei einer Spitzenfluenz von $0,74 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 10 \text{ ms}$) (links) und bei einer Spitzenfluenz von $2,08 \text{ J/cm}^2$ ($P = 231 \text{ W}$, $t_P = 10 \text{ ms}$) (rechts). . . .	47
5.2. Substrate nach Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $1,02 \text{ J/cm}^2$ ($P = 38 \text{ W}$, $t_P = 30 \text{ ms}$).	47
5.3. Quadrierter Effektdurchmesser in Abhängigkeit der Spitzenfluenz für die Bestrahlung von Papier am Beispiel eines Sulfit-Substrates. . .	48
5.4. Intensität als Funktion der Wellenzahl für bestrahlte (links) sowie bestrahlte und wässrig extrahierte (rechts) Linters-Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.	50
5.5. Intensität als Funktion der Wellenzahl für bestrahlte (links) sowie bestrahlte und wässrig extrahierte (rechts) Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.	51
5.6. Totaler Kristallinitätsindex der bestrahlten sowie bestrahlten und wässrig extrahierten Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz (Bestimmung entsprechend Unterabschnitt 3.3.4).	53
5.7. Spitzenintensitäten des OH-Streckschwingungspeaks ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und des OHO-Biegeschwingungspeaks ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) vor (Kreuze und durchgezogene Linien) und nach (Kreise und gestrichelte Linien) einer wässrigen Extraktion in Abhängigkeit der Laserfluenz. .	54
5.8. Zeitliche Entwicklung der Differenzbilder zur Verdeutlichung der Faserbewegung im Zeitbereich vor dem Schmelzausbruch.	56
5.9. Blitzpyrolyse eines Linters-Substrates bei der Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 30 \text{ ms}$).	57

5.10. Blitzpyrolyse eines Sulfat- (oben), eines Sulfit- (Mitte) und eines CTMP-Substrates (unten) bei der Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 30 \text{ ms}$).	58
5.11. Fluenzabhängigkeit der Dauern der verschiedenen Zeitbereiche der laserinduzierten Pyrolyse. Zeitbereich 1: $t = 0$ bis Schmelzausbruch, Zeitbereich 3: Hauptlebensdauer, Zeitbereich 4: Nebenlebensdauer, Zeitbereich 3 + 4: Gesamtlebensdauer.	60
5.12. Blitzpyrolyse einer Linters-Faser bei einer Spitzenfluenz von $4,38 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 60 \text{ ms}$).	62
5.13. Umwandlung von flüssigen Pyrolyseprodukten in gasförmige am Beispiel eines flüssigen Partikels.	63
5.14. Blitzpyrolyse bei rund 4 % rel. LF (oben) und bei rund 35 % rel. LF (unten) bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$	64
5.15. Blitzpyrolyse unter Einfluss eines Stickstoffstroms mit einem Druck von rund 1 bar bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$	65
5.16. Abtragsstrukturen bei der resonanten Anregung der OH- (links) und der CH-Streckschwingung (rechts).	69
5.17. Prinzipskizze der Bestrahlungsstrategien: direkte Bestrahlung (grün) und indirektes Heizen (rot).	71
5.18. Sulfat-Substrate nach Umwandlung in Folge direkter Bestrahlung (links) und indirektem Heizen (rechts). Auflicht- (oben) und Durchlichtmikroskopieaufnahmen (Mitte).	73
5.19. Temperatur als Funktion der Zeit bei einer Laserleistung von $153,9 \text{ W}$ (links) und Thermogramm mit Lage der Messpunkte (rechts).	73
5.20. Prinzipskizze (oben) und Querschliff (unten) der Faserstruktur ohne (links) und mit aufgebrachtem Druck und Wärme (rechts).	75
5.21. Prozessierte Linters-Substrate bei einer maximalen Bolzentemperatur von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ als Funktion der Presskraft. Jeweils oben links: Auflicht, 50-fach; oben rechts: Durchlicht, 50-fach; unten rechts: Ringlicht, 400-fach; unten links: Koaxiallicht, 400-fach.	76
5.22. Intensität als Funktion der Wellenzahl für ein CO_2 -Molekül [6] und für das mit 1400 N und $240 \text{ }^\circ\text{C}$ beaufschlagte Linters-Subtrat.	78
5.23. Intensität als Funktion der Wellenzahl für ein Linters-Substrat bei einer Bolzentemperatur von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Presskraft.	78
5.24. Totaler Kristallinitätsindex der Papiersubstrate bei einer Bolzentemperatur von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Presskraft.	78

5.25. Maximale Intensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und der OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Bolzentemperatur von 240°C in Abhängigkeit der Presskraft.	79
5.26. Prozessierte Linters-Substrate bei einer Presskraft von 1400 N als Funktion der Bolzentemperatur. Von oben nach unten: Auflicht, 50-fach; Durchlicht, 50-fach; Ringlicht, 400-fach; Koaxiallicht, 400-fach.	81
5.27. Intensität als Funktion der Wellenzahl für die Papiersubstrate bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur. .	82
5.28. Totaler Kristallinitätsindex des Linters-Substrates bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur. . . .	82
5.29. Maximale Intensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und der OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Bolzentemperatur von 240°C als Funktion der Presskraft. .	82
5.30. Prozessierte Linters-Substrate bei einer Presskraft von 1400 N als Funktion der Bolzentemperatur. Auflicht-(jeweils links) und Durchlichtmikroskopie (jeweils rechts), von oben nach unten: Raumtemperatur, 142°C , 219°C , 253°C , 321°C	84
5.31. Intensität als Funktion der Wellenzahl für die Papiersubstrate bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur. .	85
5.32. Totaler Kristallinitätsindex der Papiersubstrate bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.	85
5.33. Maximale Intensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und der OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Bolzentemperatur von 240°C in Abhängigkeit der Presskraft.	86
5.34. Demonstratoren mittels Druck und Wärme gefügter Papiersubstrate.	88
5.35. REM-Aufnahme des Querschliffs im Bereich der Fügezone (oben) und Detailaufnahme der Grenzfläche zweier Cellulosefasern (unten). .	89
7.1. Rollenbasierte Vorrichtung zur Ausnutzung der Kurzzeitschmelze. . .	92
A.1. Intensität als Funktion der Wellenzahl der bestrahlten Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.	103
A.2. Intensität als Funktion der Wellenzahl der bestrahlten und wässrig extrahierten Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.	104

A.3. Intensität als Funktion der Wellenzahl der mit Druck und Wärme beaufschlagten Papiersubstrate in Abhängigkeit der Presskraft. . . .	105
A.4. Intensität als Funktion der Wellenzahl der mit Druck und Wärme beaufschlagten Papiersubstrate in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.	106

Tabellenverzeichnis

3.1. Beiträge zur Wasserstoffbrückenbindungsenergie und deren Skalierung.	10
3.2. Zuordnung der Absorptionsmaxima zu Molekülschwingungen der Cellulose.	21
3.3. Zersetzungsprodukte der Cellulose im festen Aggregatzustand nach [5].	33
4.1. Papiertechnische Kenngrößen der untersuchten Zellstoffs substrate. . . .	35
4.2. Kenngrößen der fokussierten CO-Laserstrahlung bei einer Leistung von 1200 W und einer Brennweite von 190 mm.	38
4.3. Kenngrößen der fokussierten CO ₂ -Laserstrahlung bei einer Brennweite von 190 mm.	38
4.4. Pulsenergien der verwendeten Ti:Sa-Laserstrahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge.	39
4.5. Übersicht der Versuche zur Korrelation von Anzugsmoment M und resultierender Presskraft F . n : Anzahl der Versuche, \bar{F} : Mittelwert der Kräfte, F_{\max} : maximale Kraft, F_{\min} : minimale Kraft, s : Standardabweichung.	42
5.1. Schwellfluenzen des Bräunungs- und des Abtragsregimes.	47
5.2. Maximal erreichte Temperaturen bei Bestrahlung mit verschiedenen Leistungsstufen.	74

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A	Akzeptor
ATR	attenuated total reflection
CGS	centimetre gram second
CTMP	chemithermomechanical pulp
DP	degree of polymerisation
ER:YAG	Erbium:Yttrium-Aluminium-Granat
et al.	et alibi
FTIR	fourier transform infrared
IR	Infrarot
MIR	mittleres Infrarot
m%	Masseprozent
NMR	nuclear magnetic resonance
OPA	optical parametric amplifier
rel. LF	relative Luftfeuchtigkeit
UV	Ultraviolett
WRV	Wasserrückhaltevermögen

Formelzeichenverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A	%	Absorptionsgrad
α	cm^{-1}	Absorptionskoeffizient
d	mm	Eindringtiefe
$d_{\text{Abtr.}}$	μm	Abtragsdurchmesser
$d_{\text{Br.}}$	μm	Bräunungsdurchmesser
δ	1	Löslichkeitsparameter
ΔE	eV	Energiedifferenz
$\Delta K I_{\text{tot}}$	1	Differenz zweier KI
e	1	Euler'sche Zahl
E_{x}	eV	Energie
E_{B}	eV	Bindungsenergie
E_{γ}	eV	Photonenenergie
E_{P}	J	Pulsenergie
ϵ	°	Einfallswinkel
f	Hz	Strahlungsfrequenz
F	N	Kraft
F_{max}	N	maximale Kraft
F_{min}	N	minimale Kraft
f_{P}	Hz	Pulsfolgefrequenz
\overline{F}	N	mittlere Kraft
h	Js	Planck'sches Wirkungsquantum
H_{peak}	J/cm^2	Spitzenfluenz
$H_{\text{thr.,Abtr.}}$	J/cm^2	Schwellfluenz des Abtrags
$H_{\text{thr.,Br.}}$	J/cm^2	Schwellfluenz der Bräunung
I	W/cm^2	Intensität
$I(d)$	W/cm^2	Intensität in Tiefe d
I_0	W/cm^2	Ausgangsintensität
$I_{1645\text{cm}^{-1}}$	b. E.	Intensität bei $\tilde{\nu} = 1645 \text{ cm}^{-1}$

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
$I_{3330\text{cm}^{-1}}$	b. E.	Intensität bei $\tilde{\nu} = 3330 \text{ cm}^{-1}$
KI_{lat}	1	lateraler Kristallinitätsindex
KI_{tot}	1	totaler Kristallinitätsindex
λ	nm	Wellenlänge
M	Nm	Drehmoment
M^2	1	Beugungsmaßzahl
N/n	1	Anzahl
n_{x}	1	Brechzahl
ν	1	Schwingungszustand
$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	Wellenzahl
p	bar	Druck
P_{abs}	W	absolute Leistung
P_{rel}	%	relative Leistung
r	mm	Radius/Entfernung
s	N	Standartabweichung
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
t	ms	Zeit
T_{G}	$^{\circ}\text{C}$	Glasübergangstemperatur
$T_{\text{max,o}}$	$^{\circ}\text{C}$	maximale Temperatur an Oberseite
$T_{\text{max,u}}$	$^{\circ}\text{C}$	maximale Temperatur an Unterseite
t_{P}	ms	Pulsdauer
T_{S}	$^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
v	mm/s	Geschwindigkeit
V_{S}	m^3/kg	spezifisches Volumen
w_0	μm	Fokusradius
x	mm	Weg
Z	1	Anzahl Schwingungszustände
z_{R}	mm	Rayleighlänge

1. Einleitung

Cellulose stellt das am häufigsten vorkommende Polymer der Erde dar [7] und ist als Hauptbestandteil von Papier und Papiererzeugnissen nicht mehr aus dem alltäglichen Leben wegzudenken. Neben der Papierindustrie sind wichtige Anwendungsgebiete die Bekleidungsindustrie (z. B. Baumwolle), die Baustoffindustrie (als Fließverbesserer) sowie vor allem die Verpackungsindustrie in Form von Papier selbst oder als Cellophan-Folie. Neben verschiedenen formschlüssigen Fügeverfahren werden in der Verpackungsindustrie Verbindungen hauptsächlich durch Kleben erzielt. Das Fügen von Papierwerkstoffen durch Aufschmelzen und Verschweißen konnte bisher aufgrund des Fehlens eines flüssigen Aggregatzustandes der Cellulose nicht realisiert werden. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass kein nutzbarer Temperaturbereich zwischen dem Schmelzen und der pyrolytischen Zersetzung existiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist abseits des klassischen Heizens mit geringen Heizraten grundlegende Erkenntnisse über die Möglichkeiten des Schmelzens von Papier unter Zuhilfenahme von Laserstrahlung zu gewinnen. Durch die erreichbaren Leistungsdichten wird eine thermische Beeinflussung mit sehr hohen Heizraten möglich. Die Monochromatizität der Strahlung gestattet hingegen die gezielte Anregung einzelner Molekülbindungen und das selektive Aufbrechen dieser. Die zwei genannten Eigenschaften der Laserstrahlung stellen nur einige Vorteile dieser dar und können neue Möglichkeiten des Schmelzens von Cellulose offenbaren, die mit bekannten thermischen oder chemischen Verfahren nicht möglich sind. Die durchgeführten Untersuchungen gliedern sich in drei Themenbereiche.

Zuerst wird die Dynamik der Wechselwirkung von CO-Laserstrahlung bei einer Wellenlänge von $5,6\text{ }\mu\text{m}$ mit Papier und der Einfluss der Fluenz auf die verschiedenen Zeitbereiche der Zersetzung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera dokumentiert. Dies liefert Erkenntnisse über die Zersetzungsprozesse und den Einfluss verschiedener Prozessparameter. Die Ergebnisse dienen dem Verständnis des Temperaturverhaltens von Cellulose unter sehr hohen Heizraten und helfen bei der Ermittlung eines zum Fügen geeigneten Zeitbereiches.

Zum Zweiten werden am Laserinstitut der Hochschule Mittweida Untersuchungen zur resonanten Anregung von Molekülschwingungen der Cellulose mittels durchstimmbarer Laserstrahlung durchgeführt. Eine gezielte Absorption der Strahlung durch verschiedene funktionelle Gruppen soll zum Energieübertrag auf die intermolekularen Bindungen führen. Eine Trennung und ein Schmelzen der Cellulosepoly-

mere sollte durch das Auflösen der intermolekularen Bindungen bei gleichzeitiger minimaler Beeinflussung des restlichen Moleküls möglich sein.

Zuletzt werden Versuche zur gleichzeitigen Beeinflussung von Papier durch Druckkräfte und Wärme realisiert. Diese Untersuchungen dienen der Reproduzierung und Weiterentwicklung von bereits veröffentlichten Erkenntnissen [8] und werden sich vor allem in Umfang und Analytik von diesen unterscheiden. So werden einerseits die Prozessparameter wie Reaktionstemperatur, Druck und Papierart in erhöhtem Umfang variiert und andererseits die erzeugten Proben ausführlich mittels IR-Spektroskopie analysiert.

2. Stand der Technik

Die ersten Untersuchungen zum Schmelzen von Cellulose wurden in den 1970'er Jahren durch Back und Nordin et al. durchgeführt [9–11]. Back prognostizierte ein Schmelzen durch schnelles Erwärmen auf $T_S = 450\text{ °C}$ und ein Verhindern der Zersetzung durch starkes Abkühlen innerhalb von Zehntel Millisekunden. Die Schmelztemperatur von 450 °C konnte aufgrund der gleichzeitigen Zersetzungsprozesse nicht gemessen werden. Stattdessen wurde diese aus einem für lineare Polymere allgemeingültigen Zusammenhang zwischen Schmelz- und Glasübergangstemperatur T_G berechnet ($T_G \approx \frac{2}{3}T_S$) [12]. Experimentell wurde dies durch einen CO_2 -Laser mit 0,1 ms-Pulsen und einem Strom aus flüssigen Stickstoff realisiert. Visuell konnte eine Verringerung der faserartigen Struktur und die Entstehung von blasenähnlichen Gebilden beobachtet werden. Die Bläschen werden als Folge einer Koexistenz von flüssiger Cellulose und gasförmiger Pyrolyseprodukte sowie von Wasserdampf gedeutet. Ein Anstieg des Anteils der amorphen Phase konnte mittels IR-Spektroskopie bestätigt werden.

Eine Analyse der Zersetzungsprodukte bei der Laserbestrahlung von Papier führten Suzuki et al. durch [5]. Die Pyrolyseprodukte wurden nach ihrer Löslichkeit in drei Gruppen eingeteilt: wasserlöslich, in 5 %-igen, wässrigen Ethylalkohol löslich sowie in 20 %-igen, wässrigen Ethylalkohol löslich. Insgesamt wurden 7 verschiedene chemische Verbindungen extrahiert, die den Mono- und Oligosacchariden zugeordnet wurden. Diese kurzkettigen Zucker bestehen aus maximal 3 Monomeren und werden durch Kettenspaltung des Cellulosemoleküls und weitere umformende Reaktionen gebildet. Ähnliche Ergebnisse wurden von Kwon et al. [13] und Teixeira et al. [14] ermittelt.

Die Untersuchungen von Schröter und Felix [8], verfolgten eine andere Herangehensweise als Back und Nordin 30 Jahre zuvor. Ausgehend von einer Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung von 20 kJ/mol wird eine zum Bindungsaufbruch benötigte Photonenenergie von rund $E_\gamma = 0,2\text{ eV}$ ($\lambda \approx 6\text{ }\mu\text{m}$) berechnet. Bei dieser Wellenlänge sollen die intermolekularen Wasserstoffbindungen aufbrechen, resultierend in einem Lösen der Polymerketten und einem Schmelzen der Cellulose. Da der verwendete CO_2 -Laser eine kleinere Photonenenergie besitzt ($\lambda = 10,6\text{ }\mu\text{m}$, $E_\gamma = 0,1\text{ eV}$), wird eine Vorrichtung zur Aufbringung von Druck- und Scherkräften verwendet. Diese soll die Wasserstoffbrückenbindungsenergie durch mechanische Belastung der Cellulose verringern. Ein Papiersubstrat wird zwischen zwei Bolzen einge-

spannt und mit Druckkräften beaufschlagt. Gleichzeitig rotiert einer der Bolzen, was zusätzlich Scherkräfte erzeugt. Eine simultane Bestrahlung sorgt für die Umwandlung des Papiers hin zu einem Zustand, der einige Merkmale einer zwischenzeitlichen Schmelze aufweist. So hat sich die stark streuende faserhafte Struktur aufgelöst und ein mehr oder weniger homogenes transparentes Material gebildet. Im IR-Spektrum treten kaum Änderungen auf, was für eine gleichbleibende chemische Konfiguration und gegen eine Zersetzung spricht. Als Grund, warum die Umwandlung auch mit einer kleineren Photonenenergie stattgefunden hat, wird vermutet, dass die Bindungsenergie stark von der Distanz der beteiligten Atome abhängt und bereits eine kleine Änderung des Abstandes zu einer Verringerung der Stabilität führen kann. Diese Beeinträchtigung wird durch die Druck- und Scherkräfte hervorgerufen und sorgt für eine Anpassung der Bindungsenergie an die CO_2 -Photonenenergie.

Die aktuellsten, jedoch rein theoretischen, Untersuchungen zur Dissoziation von Cellulose wurden durch Domin et al. [15] durchgeführt. Sie simulieren die resonante Anregung von Schwingungen einzelner, an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligter Molekülgruppen, um so gezielt Energie in der Wasserstoffbrücke zu deponieren. Dabei wird die Biegeschwingung der OH-Gruppen gegenüber der Streckschwingung bevorzugt, da letztere auch adsorbiertes Wasser anregen könnte. Zwei dominante Schwingungszustände werden bei einer Wellenlänge von $7,4\text{ }\mu\text{m}$ und $7,8\text{ }\mu\text{m}$ identifiziert. Die Anregung der Cellulose bei diesen Wellenlängen führt zu starken Oszillationen der C-O-H-Bindungswinkel wodurch intermolekulare Wasserstoffbindungen angeregt und gebrochen werden. Dies führt zur Destabilisierung und Dissoziation der Cellulose in einzelne Ketten. Nach der simulierten Bestrahlung mit den genannten Wellenlängen konnte eine geringere Zahl an Wasserstoffbindungen als zu Beginn berechnet werden. Eine experimentelle Umsetzung der Simulation ist von Domin et al. mittels Freie-Elektronen-Laser geplant.

Die Existenz eines flüssigen Zwischenzustandes bei der Zersetzung von Cellulose wurde bereits Ende der 70'er Jahre von Shafizadeh et al. [16] im sogenannten Broido-Shafizadeh-Modell beschrieben. Eine visuelle Beobachtung der sogenannten aktiven Cellulose wurde von Boutin et al. [17, 18] aufgrund der geringen Lebensdauer mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durchgeführt. Sie bestrahlten Cellulosepulver mit Millisekunden-Pulsen einer Xenon-Blitzlampe und beobachteten das Durchlaufen einer flüssigen Zwischenphase vor der endgültigen Zersetzung in gasförmige Bestandteile. Rückstände im festen Aggregatzustand waren ebenfalls wasserlöslich und bestanden daher nicht aus Cellulose. Alternativ zur Bestrahlung kann die schnelle Zersetzung von Cellulose auch durch Kontakt mit einer heißen Oberfläche erfolgen [14, 19]. Teixeira et al. beobachteten dabei den Auswurf primärer

Aerosole durch Blasenbildung infolge gasförmiger Pyrolyseprodukte in der flüssigen Zwischenphase. Mono- und Oligosaccharide wurden erneut als Hauptbestandteile der Aerosole identifiziert. Aufgrund der geringen Lebensdauer der Schmelze ist die Zusammensetzung dieser jedoch nach wie vor unbekannt.

3. Theorie

3.1. Struktur der Cellulose

Kohlenhydrate, zu denen auch die Cellulose zählt, können nach ihrer Struktur in Mono-, Oligo- sowie Polysaccharide eingeteilt werden [20]. Dabei stellen Monosaccharide die kleinsten Einheiten dar, die durch Hydrolyse nicht weiter geteilt werden können. Die Benennung der verschiedenen Monosaccharide erfolgt nach der Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome (Triose, Tetrose, Pentose, Hexose usw.) und der Konfiguration der Carbonylgruppe ($C=O$) in Aldehyd- (COH) oder Keton-Form (CO -Rest). Oligosaccharide bestehen aus mindestens zwei, häufig jedoch mehr Monosacchariden und werden nach deren Anzahl Disaccharide, Trisaccharide usw. benannt. Polysaccharide bestehen aus einigen 100 bis 1000 Monosaccharideinheiten.

Die Glukose stellt die Monosaccharideinheit der Cellulose dar. Sie besitzt 6 Kohlenstoffatome, wobei fünf Kohlenstoffatome sowie ein Sauerstoffatom die Ringstruktur bilden (siehe Abbildung 3.1). Die Sechsringform wird auch als Pyranoseform bezeichnet und ist die bevorzugte Struktur der meisten Monosaccharide. Das sechste Kohlenstoffatom ist der Substituent am Ring. Das erste Kohlenstoffatom (beginnend in der rechten oberen Ecke, Nummerierung im Uhrzeigersinn) wird auch als Hemiacetalkohlenstoff bezeichnet, aufgrund der gleichzeitigen Funktion als Alkohol-, sowie Etherkohlenstoffatom. Die übrigen Kohlenstoffatome tragen nur eine Gruppe: C2, C3 und C4 eine sekundäre Hydroxylgruppe, C6 eine primäre Hydroxylgruppe und C5 stellt ebenfalls ein Etherkohlenstoffatom dar. Natürlich vorkommende Glukose wird entsprechend der Fischer-Projektionsformel auch als D-Glukose bezeichnet. Darüber hinaus existieren zwei verschiedene Varianten, auch Anomere genannt. Diese werden durch die Lage der Hydroxylgruppe am ersten Kohlenstoffatom gekennzeichnet und mit α und β bezeichnet (siehe Abbildung 3.1). C1 wird somit auch als Anomeriezentrum bezeichnet.



Abbildung 3.1.: α - (links) und β -D-Glukopyranose (rechts).

Verbinden sich zwei Glukoseeinheiten, so erhält man das Disaccharid Cellobiose (siehe Abbildung 3.2). Die Verbindung zwischen den Monomeren stellt eine glykosidische Bindung zwischen dem C1-Atom des ersten Glukoserings und dem C4-Atom des zweiten Glukoserings dar. Die glykosidische Verbindung mehrerer Cellobiose-einheiten wird als Cellulose bezeichnet (siehe Abbildung 3.3). Die Cellobiose kann somit als kleinste sich wiederholende Einheit der Cellulose betrachtet werden, da jedes zweite Glukosemonomer um 180° gedreht ist.

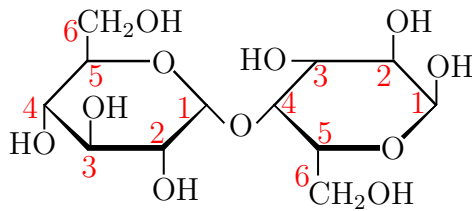


Abbildung 3.2.: Cellobiose.

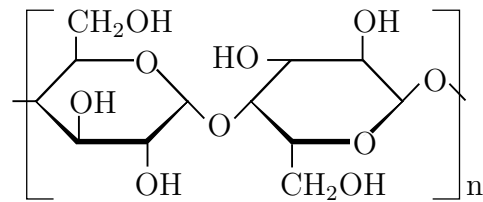


Abbildung 3.3.: Cellulose.

Ein Netzwerk aus Cellulosemolekülen kann 6 verschiedene Konfigurationen annehmen: Cellulose I, II, III_I, III_{II}, IV_I und IV_{II} [7]. Dabei können sowohl kristalline, wie auch amorphe Gebiete entstehen (siehe Abbildung 3.4). Natürlich vorkommende Cellulose besteht in der Regel aus Cellulose I oder auch nativer Cellulose, welche wiederum in der I α - und der I β -Konfiguration vorkommt. Das genaue Verhältnis wird von der biologischen Herkunft bzw. vom pflanzlichen Ursprung der Cellulose bestimmt. I α - und I β -Konfiguration unterscheiden sich hauptsächlich in den Abmaßen und Formen der Elementarzellen in den kristallinen Bereichen, ein Zusammenhang zur Bezeichnung der Anomere besteht nicht. Der Grundaufbau der Konfigurationen I bis IV ist grundsätzlich ähnlich, jedoch treten Unterschiede in der Anordnung der Stränge in den Elementarzellen, in der Orientierung der Ketten zueinander und im Wasserstoffbrückenbindungssystem auf [21]. Werden die Cellulosemoleküle der Cellulose I voneinander getrennt, entweder durch Lösen und Ausfällen (Regeneration) oder durch Quellen in NaOH-Lösung (Mercerisierung), so folgt ein Aufbrechen und anschließendes Neubilden der Wasserstoffbrückenbindungen. Die thermodynamisch stabilere und somit energetisch günstigere Cellulose II-Konfiguration bildet sich aus [22]. Cellulose III kann sowohl aus Cellulose I und II durch chemische Behandlung erzeugt werden. Cellulose IV wird ebenfalls aus Cellulose I und II erzeugt, jedoch durch thermische Behandlung.

Der Grad der Polymerisation gibt an, aus wie vielen Monomereinheiten sich durchschnittlich ein Polymer zusammensetzt [23]. In der Natur besitzt ein Cellulosemolekül einen Grad der Polymerisation von 5.000 - 15.000, abhängig von der Pflanzenart und vom verarbeiteten Bestandteil [7]. Durch mechanische, chemische oder thermische Behandlung kann die Kettenlänge jedoch stark verringert werden.

Das Zusammenballen von 30 bis 200 Celluloseketten durch Wasserstoffbrückenbindungen mit kristallinen und amorphen Bereichen wird als Mikrofibrille bezeichnet (siehe Abbildung 3.4). Der Zusammenschluss mehrerer Mikrofibrillen bildet schlussendlich eine makroskopische Cellulosefaser mit einem Durchmesser von rund $30\text{ }\mu\text{m}$ und Längen von 1-2 mm, abhängig vom pflanzlichen Ursprung der Faser [24].

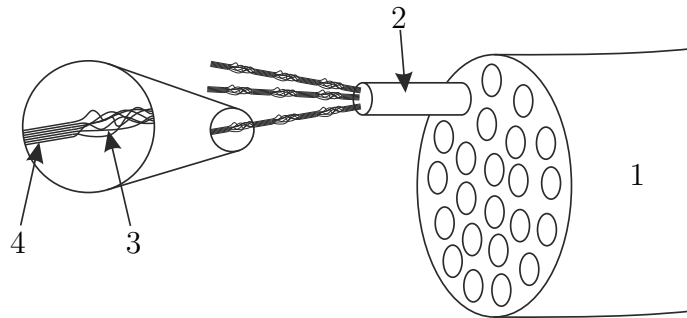


Abbildung 3.4.: Mikroskopischer Aufbau der Cellulose nach [1]: 1 - Cellulosefaser, 2 - Mikrofibrille, 3 - kristalliner Bereich, 4 - amorpher Bereich.

3.2. Wasserstoffbrückenbindungen

3.2.1. Allgemeines

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cellulose bzw. des Papiers werden stark vom Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk beeinflusst. Daher soll im folgenden Kapitel näher auf Wasserstoffbrücken im Allgemeinen und in der Cellulose im Speziellen eingegangen werden.

Die Wasserstoffbrückenbindung tritt in einer Vielzahl von verschiedenen Typen auf und kann in der gasförmigen Phase Dissoziationsenergien zwischen $0,8 \text{ kJ/mol}$ und 209 kJ/mol aufweisen (in fester Phase abweichend) [25, 26]. Somit kann sie sowohl kovalenten Bindungen mit hoher Bindungsenergie sowie auch schwachen Van-der-Waals-Bindungen ähneln. In der Literatur existieren verschiedene Definitionen der Wasserstoffbrückenbindung, jedoch wird hier auf die Folgende Bezug genommen:

- „Eine $X-H \cdots A$ Wechselwirkung wird Wasserstoffbindung genannt, wenn sie*
- 1. eine lokale Bindung darstellt und*
 - 2. $X-H$ den Protonendonator für A darstellt.“* [25]

A ist in diesem Fall der Protonenakzeptor und stellt, ebenso wie X , ein Atom dar. In einer einfachen Wasserstoffbindung interagiert ein Donator mit einem Akzeptor, jedoch kann aufgrund der großen Reichweite ein Donator auch mit mehreren Akzeptoren wechselwirken. Laut der obigen Definition stellen reine Van-der-Waals-Wechselwirkungen, agoistische Wechselwirkungen (inverse Wasserstoffbindung) und $X-H-X$ -Brücken keine Wasserstoffbindung dar. Insbesondere die $X-H-X$ -Brücken treten vorwiegend in Cellulose auf und sind zu den Wasserstoffbindungen zu zählen.

Potentialfelder werden in stabilisierend und destabilisierend eingeteilt, wobei stabilisierende Bindungsenergien in Abhängigkeit des Abstands der Bindungspartner zu attraktiven oder repulsiven Kräften führen können (siehe Abbildung 3.5). Die gesamte Energie der Wasserstoffbindung setzt sich aus 5 Bestandteilen zusammen, die jeweils unterschiedliche Distanzabhängigkeiten aufweisen können (siehe Tabelle 3.1). Abhängig von der chemischen Donator-Akzeptor-Kombination und der Kontaktgeometrie besitzen die Energiebeiträge unterschiedlich große Anteile. Die Wasserstoffbindung wird also nicht generell von einem Bestandteil bestimmt. Da die elektrostatische Energie am langsamsten abnimmt, wird die Bindung jeder chemischen Kombination im Fernfeld von dieser dominiert.

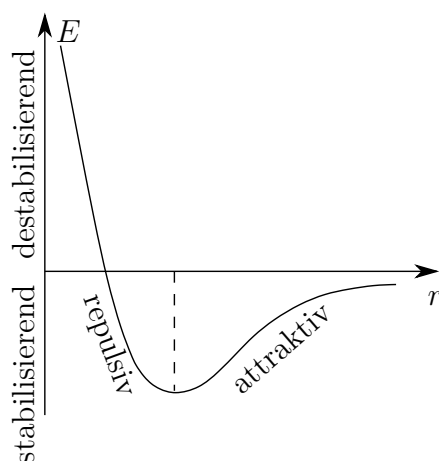


Abbildung 3.5.: Energie als Funktion des Abstandes.

Tabelle 3.1.: Beiträge zur Wasserstoffbrückenbindungsenergie und deren Skalierung.

Bezeichnung	Skalierung
1. elek.-stat. Energie	$-r^{-3} \dots -r^{-2}$
2. Polarisation	$-r^{-4}$
3. Ladungstransfer	e^{-r}
4. Dispersion	$-r^{-6}$
5. Austauschabstoßung	$+r^{-12}$

Die bisher genannten Zusammenhänge gelten jedoch nur für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen im gasförmigen Aggregatzustand. In der festen Phase sind die Moleküle im Grunde nie in der für die Wasserstoffbindung optimalen geometrischen Lage. Einen weiteren Einfluss auf einzelne Bindungsenergien hat die chemische Umgebung und ob die Bindungen einzeln oder als Netzwerk auftreten, da sich Bindungen stets gegenseitig beeinflussen.

3.2.2. Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose

Die Wasserstoffbrückenbindungen in der Cellulose haben stets die Form $\text{O-H}\cdots\text{O}$ und werden sowohl zwischen Glukoseringen eines Cellulosemoleküls (intramolekular) als auch zwischen Celluloseketten (intermolekular) gebildet. Die Bildung der intramolekularen Bindungen in Cellulose I erfolgt in der Regel zwischen der sekundären Hydroxylgruppe am dritten Kohlenstoff und dem Ringsauerstoff ($\text{C3-OH}\cdots\text{O-C5}$) sowie zwischen der sekundären Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoff und dem Sauerstoffatom am sechsten Kohlenstoff ($\text{C2-OH}\cdots\text{O-C6}$) (siehe Abbildung 3.6) [27]. Diese intramolekularen Wasserstoffbindungen sind in Verbindung mit der β -glykosidischen Bindung für die relativ hohe Steifigkeit der Cellulose verantwortlich. Diese führt darüber hinaus zu einer hochviskosen Lösung, einer starken Tendenz zu kristallisieren sowie zur Bildung von feinfaserigen Verbindungen. Intermolekular findet die Bindung vorrangig zwischen dem Wasserstoffatom der primären Hydroxylgruppe am sechsten Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom der C3-Hydroxylgruppe ($\text{C6-OH}\cdots\text{O-C3}$) statt. Weiterhin sind Bindungen zwischen dem Wasserstoff der C6-Hydroxylgruppe und dem glykosidischen Sauerstoff möglich (nicht eingezeichnet). Die Folge ist die Bildung einer Schicht aus gebundenen Cellulosemolekülen. Mehrere Schichten wer-

den durch hydrophobe Wechselwirkungen und schwache C-H-O-Bindungen zusammengehalten und bilden ein mehr oder weniger kristallines Netzwerk.

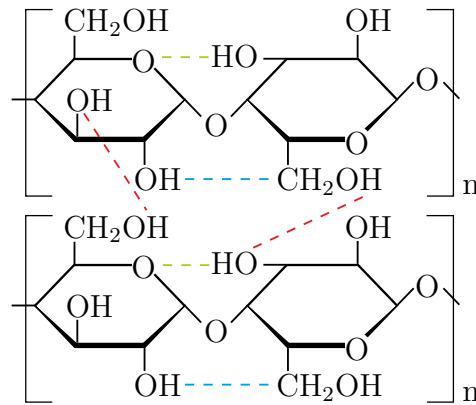


Abbildung 3.6.: Wasserstoffbrückennetzwerk in Cellulose I.

Die größten strukturellen Unterschiede zwischen Cellulose I und II liegen im Wasserstoffbrückennetzwerk. Cellulose I bildet zweidimensionale Schichten, wohingegen Cellulose II ein dreidimensionales Netzwerk aufweist [2,28]. Man unterscheidet zwischen „up“- und „down“-Ketten, die sich in ihrer Ausrichtung zueinander, aber nicht in ihrer Struktur unterscheiden (siehe Abbildung 3.7). Die „down“-Kette weist die gleichen Bindungen wie Cellulose I auf ($\text{C3-OH} \cdots \text{O-C5}$, $\text{C2-OH} \cdots \text{O-C6}$ und $\text{C6-OH} \cdots \text{O-C3}$) und bildet daher äquivalente Schichten. Die „up“-Ketten bilden ebenfalls Schichten, allerdings nur mit einer intramolekularen ($\text{C3-OH} \cdots \text{O-C5}$) und einer intermolekularen Wasserstoffbrücke ($\text{C6-OH} \cdots \text{O-C2}$). Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe am C2-Atom bildet keine intramolekulare sondern eine intermolekulare Bindung der Form $\text{C2-OH} \cdots \text{O-C2}$ mit der benachbarten „down“-Kette (siehe Abbildung 3.8). Die intermolekularen Bindungen zwischen verschiedenen Kettentypen sind im kristallinen Koordinatensystem in der 110-Ebene angeordnet. Sämtliche andere Wasserstoffbindungen liegen in der 020-Ebene.

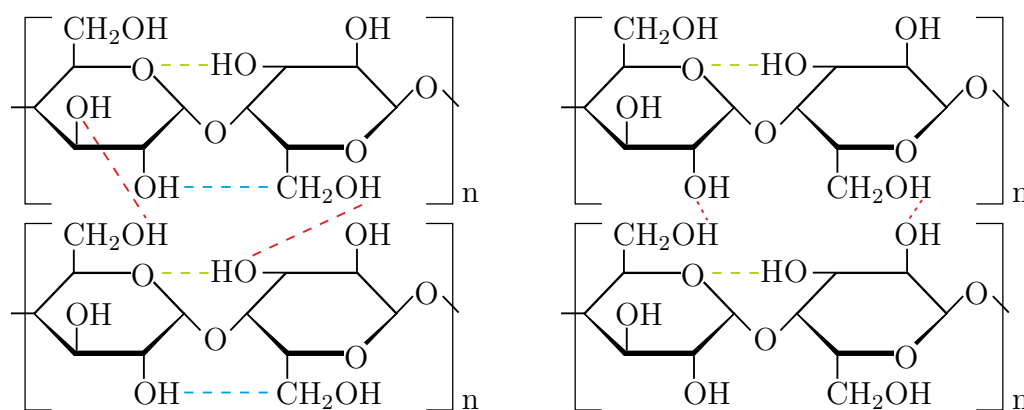


Abbildung 3.7.: Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Cellulose II-Konfiguration in der 020-Ebene. Links: „down“-Kette, rechts: „up“-Kette.

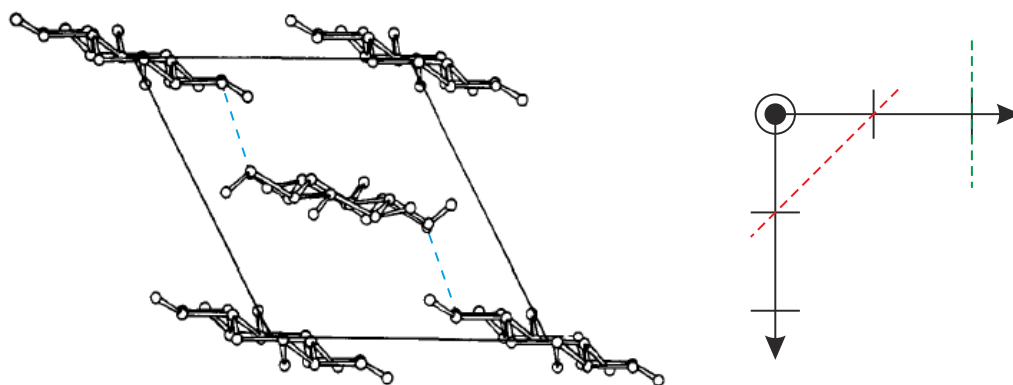


Abbildung 3.8.: Links: Dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Cellulose II-Konfiguration in der 110-Ebene [2]. Rechts: Koordinatensystem der Kristallachsen mit der 020- (grün) und der 110-Ebene (rot).

Für die nachfolgenden Untersuchungen ist die mittlere Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung in Cellulose von Bedeutung, da diese der mindestens einzubringenden Energie pro Bindung zum Aufbruch entspricht. Einen Hinweis auf die Größenordnung der Bindungsenergie liefert die Unlöslichkeit von Cellulose in Wasser. Da zum Lösen mindestens alle intermolekularen Wasserstoffbindungen aufgebrochen werden müssen und Wasser Wasserstoffbrücken mit Bindungsenergien zwischen 18 kJ/mol und 21 kJ/mol bildet [29], kann angenommen werden, dass die Bindungsenergie in Cellulose größer 21 kJ/mol ist. Aus experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung des Löslichkeitsparameter δ , welcher intermolekulare Bindungen in Polymeren charakterisiert, kann eine Bindungsenergie von 25 kJ/mol berechnet werden [29]. Eine weitere Möglichkeit die Bindungsenergie zu bestimmen ist eine Korrelation zwischen der Wasserstoffbindungsstärke bzw. -energie und der Schwin-

gungsfrequenz einer benachbarten Gruppe, wie z. B. einer Hydroxylgruppe. Auch wenn die Existenz eines derartig allgemeingültigen Zusammenhangs aufgrund der Komplexität der Wasserstoffbindungen umstritten ist [26] können realistische Werte von 26,1 kJ/mol für I α -Cellulose und 23,8 kJ/mol für I β -Cellulose erhalten werden. Dies entspricht einer Photonenenergie von 0,25 eV bis 0,27 eV, welche bei Wellenlängen von 4,6 μ m bis 5,0 μ m vorliegen. Die hohe Bindungsenergie schränkt mögliche Lösungsmittel ein und ist der Hauptgrund nach alternativen Verfahren zu suchen. Die existierenden Lösungsmittel sind in der Regel giftig, umweltschädlich und die prozesstechnische Trennung von gelöster Cellulose und Abprodukten ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

3.3. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ermöglicht Strukturveränderungen quantitativ und qualitativ zu erfassen und stellt somit eines der wichtigsten Analyseverfahren bei der Untersuchung von organischen Materialien dar. Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der IR-Spektroskopie sowie die Besonderheiten der ATR-FTIR-Spektroskopie dargestellt. Anschließend wird das Spektrum der Cellulose bzw. der Papiersubstrate beschrieben und auf Charakteristika, die auf ein Schmelzen hindeuten können, im Detail eingegangen. Die IR-Spektroskopie besitzt somit im Verlauf der Arbeit eine hohe Bedeutung, da sie neben der Hochgeschwindigkeitsvideografie die geeignetste Analysemethode zum Nachweis und zur Quantifizierung einer Celluloseschmelze ist.

Für eine einfache Darstellung der physikalischen Vorgänge bei der IR-Spektroskopie wird im Folgenden das Bohr'sche Atommodell gewählt [3]. In diesem kreisen negativ geladene Elektronen um einen positiv geladenen Atomkern, was zu einem elektrisch neutralen Atom führt. Die Bahnen der bewegten Elektronen werden durch die Quantenzahlen gekennzeichnet. Übergänge zwischen Bahnen sind nur durch Energieabgabe oder -aufnahme entsprechend der Energiedifferenz der beiden Bahnen möglich. Die Energieaufnahme kann durch Stöße mit anderen Teilchen oder durch Absorption von Strahlung realisiert werden. Dabei muss die Energie eines Strahlungsquants der Energiedifferenz der Zustände entsprechen.

$$h \cdot f = \Delta E = E_1 - E_2 \quad (3.1)$$

Bei Molekülen, also Verbindungen mehrerer Atome, existieren neben den gequantelten Energieniveaus Schwingungs- und Rotationszustände von Atomgruppen mit ebenfalls gequantelten Energien. Die Frequenz der für Schwingungsübergänge benötigten Energiequanten liegt im IR-Bereich, die der Rotationsübergänge im fernen Infrarot- oder im Mikrowellenbereich.

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Atomgruppe ist immer dann möglich, wenn der positive und der negative Ladungsschwerpunkt von vornherein (Abbildung 3.9 links) oder im Verlauf der Schwingungsanregung (Abbildung 3.9 Mitte) nicht im selben Punkt liegen, also ein dauerhaftes oder ein induziertes Dipolmoment existiert. In diesem Fall können die geladenen Molekülbestandteile durch das elektromagnetische Wechselfeld periodisch aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden und das Molekül beginnt zu schwingen. Das Vorhandensein polarer Bereiche ist Grundbedingung einer IR-aktiven Schwingung. Einzelne chemische Elemente im gasförmigen Aggregatzustand sind somit stets IR-inaktiv, wohingegen Moleküle aus mehreren Atomarten stets IR-aktiv sind, wenn auch nicht jede mögli-

che Schwingung IR-aktiv ist (Abbildung 3.9 rechts).

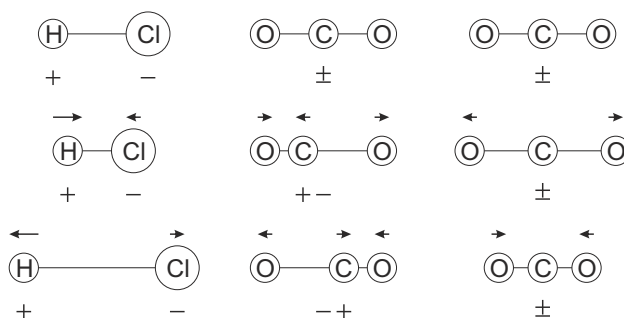


Abbildung 3.9.: Dipolmomentänderung bei Molekülschwingung nach [3].

Die Zahl der möglichen Schwingungszustände eines Moleküls mit N Atomen ergibt sich zu

$$Z = 3 \cdot N - 6 \quad (3.2)$$

Jedes einzelne Atom kann Bewegungen in 3 Raumrichtungen ausführen wobei 6 Schwingungszustände nicht möglich sind, da diese einer Translation oder Rotation des gesamten Moleküls entsprechen. Lineare Moleküle verfügen über einen zusätzlichen Schwingungszustand, da sie nur 2 Rotationsfreiheitsgrade besitzen. Diese sogenannten Normalschwingungen stellen alle theoretisch möglichen Schwingungen eines Systems dar. Die tatsächlichen Schwingungen ergeben sich aus der Kombination der Normalschwingungen.

Schwingungen bei denen sich die Bindungslänge und nicht der Bindungswinkel ändert werden als Valenz- oder Streckschwingung bezeichnet und je nachdem ob sich die Atome mit dem gleichen oder entgegengesetzten Richtungssinn bewegen in symmetrisch (Abbildung 3.10 a)) und asymmetrisch (Abbildung 3.10 b)) unterteilt. Aufgrund des Zusammenhangs zur Dipolmomentänderung ist die symmetrische Valenzschwingung eines linearen Moleküls IR-inaktiv, die asymmetrische Valenzschwingung hingegen ist IR-aktiv. Komplexere oder gewinkelte Moleküle können jedoch auch bei symmetrischen Streckschwingungen IR-aktiv sein.

Eine Schwingung bei der die Bindungswinkel verändert werden und die Bindungslängen nahezu gleich bleiben wird als Deformations- oder Biegeschwingung bezeichnet. Abbildung 3.10 c) und d) stellen die gleiche Schwingung, jedoch bei d) um 90 Grad gedreht dar. Derartige Schwingungen werden als entartet bezeichnet und können bei einfachen Molekülen, wie CO₂, aufgrund identischer Schwingungsfrequenzen im Spektrum nicht unterschieden werden. Bei komplexeren Molekülen wie Cellulose werden die entarteten Biegeschwingungen nach ihrer Biegerichtung in Bezug auf die Hauptebene des Moleküls in „aus der Ebene“ und „in der Ebene“ un-

terschieden. Darüber hinaus können noch weitere, komplexere Deformationsschwingungen existieren, wie Scheren-, Schaukel-, Kipp oder Torsionsschwingungen.

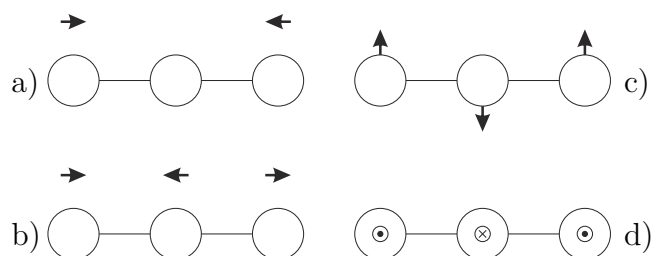


Abbildung 3.10.: Schwingungsformen eines dreiatomigen, linearen Moleküls nach [3].

Die gängige Größe der Abszisse ist in der Spektroskopie die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit der CGS-Einheit cm^{-1} . Zur Wellenlänge besteht der Zusammenhang

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.3)$$

Ein IR-Spektrum wird in zwei Bereiche unterteilt, wobei die Grenze bei einer Wellenzahl von rund 1500 cm^{-1} liegt [30]. Oberhalb von 1500 cm^{-1} liegen Absorptionsbanden, die einzelnen funktionellen Gruppen, wie Hydroxylgruppen, zugeordnet werden können. Zusätzlich zu Valenz- und Deformationsschwingungen können in diesem Bereich Oberschwingungen, mit doppelter, dreifacher usw. Frequenz und Kombinationsschwingungen, deren Frequenz eine Kombination mehrerer Schwingungen ergibt, auftreten. Diese sind in der Regel intensitätsschwächer als Grundschwingungen. Unterhalb von 1500 cm^{-1} befindet sich der sogenannte „fingerprint“-Bereich, welcher eher das Molekül als Ganzes charakterisiert. Absorptionsbanden sind hier nicht immer auf einzelne Schwingungen zurückzuführen.

Valenzschwingungen von Einfachbindungen mit Wasserstoff absorbieren, aufgrund der geringen Atommasse, bei den höchsten Wellenzahlen. Mit steigender Atommasse werden die Maxima zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Allgemein gilt jedoch, dass die Wellenzahl und somit die Anregungsenergie mit steigender Bindungsenergie zunimmt.

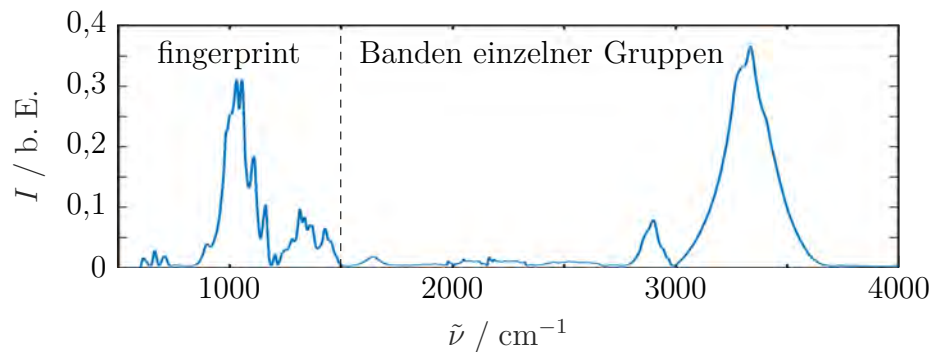


Abbildung 3.11.: Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl für ein Papier-Substrat.

3.3.1. ATR-FTIR-Spektroskopie

Klassische Spektrometer bestehen aus 4 Grundkomponenten: der Photonenquelle, dem Monochromator, der Probe und dem Detektor [3]. Aufgabe der Photonenquelle ist die Bereitstellung von kontinuierlicher Strahlung im gesamten zu untersuchenden Wellenlängenbereich. Der Monochromator dient der Aufspaltung der Strahlung in einzelne, möglichst schmale Wellenlängenbereiche, welche anschließend durch Reflexion, Transmission oder Absorption an oder in der Probe abgeschwächt werden. Der Detektor registriert die reflektierte oder transmittierte Strahlung. Ein Spektrum wird somit durch eine schrittweise Veränderung der Wellenlänge durch den Monochromator erstellt.

Die FTIR-Spektroskopie (**F**ourier **T**ransform **I**nfrarot) stellt ein alternatives Verfahren zur Erzeugung eines Spektrums dar. Hier wird die Strahlung der Photonenquelle über die gesamte Bandbreite durch die Probe und anschließend durch einen Michelson-Interferometeraufbau geführt. Es entsteht ein Interferogramm in der Zeit-Domäne, welches durch eine Fourier-Transformation in ein Spektrum im Frequenz- bzw. Wellenlängenbereich übertragen werden kann. Dieses Verfahren ist im Vergleich zur klassischen Methode rechenintensiver, jedoch auch schneller und empfindlicher.

Die ATR-Spektroskopie (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection) ist ein Spektroskopieverfahren zur Untersuchung dünner Oberflächenschichten oder absorbierender Materialien. Hauptbestandteil ist ein Kristallprisma, auch ATR-Kristall genannt, mit hohem Brechungsindex, welches z. B. aus Germanium oder Silizium besteht. Dieses wird auf die zu untersuchende Probe gepresst (siehe Abbildung 3.12). Wird nun gebündelte Strahlung unter einem Winkel ε , der den Winkel der Totalreflexion überschreitet durch das Prisma auf die Grenzfläche Prisma-Probe geleitet und ist die Brechzahl der Probe n_2 kleiner als die Brechzahl des Prismas n_1 , so tritt

Totalreflexion auf. Bei der Totalreflexion wird die Strahlung nicht direkt an der Grenzfläche reflektiert, sondern infolge der Ausbreitung eines evaneszenten Feldes in das Probenmaterial an einer versetzten, virtuellen Ebene (Goos-Hänchen-Effekt). In der Probe wird ein Teil der Strahlung absorbiert. Durch Vergleich der austretenden mit der eingekoppelten Strahlung kann ein Transmissionsgrad bzw. -spektrum einer dünnen Oberflächenschicht berechnet werden. Die Eindringtiefe d , nach der das elektrische Feld auf das $1/e$ -fache des ursprünglichen Wertes abgefallen ist liegt bei idealem Kontakt zwischen ATR-Kristall und Probe im Bereich der Wellenlänge ($1\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$) und ergibt sich zu [31, 32]:

$$d = \frac{\lambda}{2\pi \cdot n_1 \sqrt{\sin^2 \varepsilon - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (3.4)$$

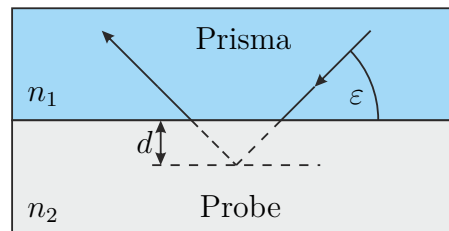


Abbildung 3.12.: Prinzipskizze ATR-Spektroskopie.

Ein quantitativer Vergleich von Transmissionsgraden ist also nur bei nahe beieinanderliegenden Wellenlängen möglich. In der Regel werden ATR-Kristalle verwendet, die eine Vielzahl von Reflexionen ermöglichen. Dies erhöht den absorbierten Anteil und kann somit zur Erhöhung der Messempfindlichkeit schwer zu detektierender Banden führen. Für mikroskopische Anwendungen hingegen werden sehr kleine Kristalle mit einer oder wenigen Reflexionen verwendet. Einen Einfluss auf das resultierende Spektrum haben des Weiteren folgende Größen:

- Unterschied der Brechungsindizes bei Wellenlänge λ
- Einfallswinkel ε
- Extinktionskoeffizient der Probe bei Wellenlänge λ
- Anpressdruck und optischer Kontakt zwischen Kristall und Probe
- Verschmutzungen, behindernde Oberflächenschichten, wie Oxidschichten

Da zwischen Messungen häufig Intensitätsschwankungen auftreten erfordert der Vergleich zwischen Spektren eine Normierung auf eine Bande, welche sich durch eine

gleichbleibende Intensität bei Strukturänderungen auszeichnet. Quantitative Untersuchungen sind aufgrund der schwankenden Intensität und der variablen Eindringtiefe nicht ohne Weiteres möglich. Einzig der Vergleich zweier Banden in Form eines Verhältnisses kann für eine quantitative Analyse herangezogen werden. Die ATR-Spektroskopie eignet sich somit in erster Linie für qualitative Messungen.

In Abbildung 3.13 ist links ein typisches ATR-Spektrum eines Papier-Substrates der Dicke $(518 \pm 55) \mu\text{m}$ dargestellt (Frontier mit Spotlight 200i, Perkin Elmer). Die Ordinate stellt die Absorption in beliebigen Einheiten dar, da die Intensität von vielen Einflussgrößen abhängt. Ein Vergleich der Absorption ist nur zwischen nahe beieinander liegenden Banden sinnvoll. Aussagekräftig ist ausschließlich die Lage (Wellenzahl) von Peaks sowie deren generelle Form. Rechts in Abbildung 3.13 ist ein Spektrum der totalen Absorption des gleichen Papier-Substrates dargestellt (Frontier mit Spotlight 200i, Perkin Elmer sowie Cary 5000, Agilent Technologies). Durch Bestrahlung innerhalb einer Ulbricht-Kugel werden sämtliche gerichtet und ungerichtet reflektierte bzw. transmittierte Strahlungsanteile registriert und die tatsächlich absorbierte Strahlung kann bestimmt werden. Die Ordinatenkalierung in % entspricht somit der tatsächlich absorbierten Leistung bei linearer Absorption. Im Vergleich zum ATR-Spektrum fällt auf, dass die Banden gänzlich andere Formen aufweisen, die Lage ist jedoch in jedem Fall identisch, da die Schwingungsfrequenz unabhängig von der Messmethodik ist.

Im folgenden Verlauf der Arbeit werden stets ATR-Spektren verwendet, da diese bei stark absorbierenden Materialien leichter zu erzeugen sind und durch die Mikro-ATR-Technik auch sehr kleine Bereiche untersucht werden können.

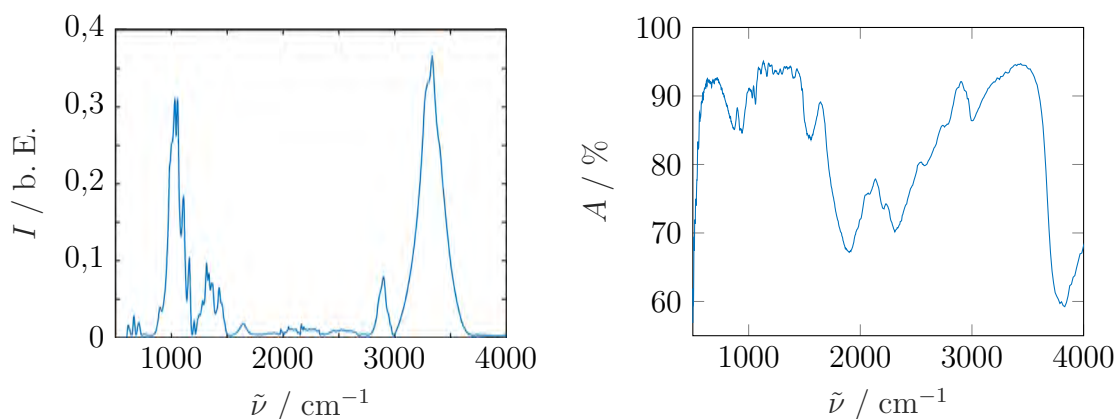


Abbildung 3.13.: Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl am Beispiel eines ATR-Spektrums (links) und eines Spektrums der totalen Absorption (rechts) eines Linters-Substrates der Dicke $(518 \pm 55) \mu\text{m}$.

3.3.2. IR-Spektrum der Cellulose

In Abbildung 3.14 ist das IR-Spektrum eines Papier-Substrates dargestellt, das überwiegend aus nativer Cellulose besteht. In Tabelle 3.2 ist die Auflistung der Banden der Reihe nach von Links in Abbildung 3.14 sowie die dazugehörige Interpretation wiedergegeben.

Die Unterteilung in fingerprint-Bereich und Bereich einzelner funktioneller Gruppen ist deutlich zu erkennen. Oberhalb von 1500 cm^{-1} sind ausschließlich die Absorptionsbanden der OH- (3335 cm^{-1}) und der CH-Streckschwingung (2899 cm^{-1}) vorhanden. Das Maximum bei 1645 cm^{-1} ist nicht der Cellulose zuzuordnen, sondern entstammt der Deformationsschwingung von Wassermolekülen [33], die vorwiegend an den amorphen Bereichen der Cellulose adsorbiert werden [34–36]. Im fingerprint-Bereich ist eine Vielzahl verschiedener Schwingungsarten vorzufinden. Dazu zählen die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der glykosidischen COC-Bindung (1205 cm^{-1} und 1161 cm^{-1}), diverse C-C-, C-OH-, C-H-Ring- und Seitengruppenschwingungen, die sich in einem breiten Peak von 986 cm^{-1} bis 1055 cm^{-1} vereinigen, sowie OH-Biegeschwingungen in und aus der Ebene (664 cm^{-1} , 700 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 1427 cm^{-1} und 1452 cm^{-1}).

Einzelne Banden, wie der OH-Streckschwingungspeak können außerdem aus mehreren Unterpeaks bestehen. Aufgrund der Existenz von zwei sekundären und einer primären Hydroxylgruppe pro Glukosemonomer und der Vielzahl an möglichen Wasserstoffbindungen bildet sich nicht eine OH-Streckschwingungsfrequenz aus, sondern drei [37] bis sieben [38] verschiedene. Diese Banden können im Originalspektrum nicht identifiziert, sondern ausschließlich theoretisch berechnet werden.

Die Frequenz zur direkten Anregung einer Schwingung einer Wasserstoffbrückenbindung liegt aufgrund der geringen Bindungsenergie, der intermolekularen Natur und der supermolekularen Reichweite im fernen Infrarot ($\tilde{\nu} < 300\text{ cm}^{-1}$) [33, 39]. Neben den Streckschwingungen der Wasserstoffbrücken sind im fernen Infrarot kollektive Moden des Wasserstoffbrückenbindungskontinuums, Beiträge von Konformationsdrehungen und behinderten Translationsschwingungen sowie Gitterschwingungen (Phononen) zu beobachten. Aufgrund des kollektiven Charakters treten diese Schwingungen häufig mit hoher Bandbreite und asymmetrisch auf.

Da eine direkte Anregung einer Schwingung der Wasserstoffbrücken durch Laserstrahlung im fernen Infrarot ($\lambda > 30\text{ }\mu\text{m}$) technisch schwer umsetzbar ist wird eine Anregung der, an der Bindung beteiligten, Gruppen herangezogen [40, 41]. Am einfachsten zu untersuchen ist dabei die Donator- (OH-) Streckschwingung. Diese ist einfach zu identifizieren (3335 cm^{-1}) und empfindlich gegenüber der Bildung von Wasserstoffbrücken, welche die Schwingungszustände beeinflussen. Dar-

über hinaus sind Lasersysteme mit der gewünschten Emissionswellenlänge verfügbar (Er:YAG oder mittels OPA). Erfolgversprechend ist weiterhin die Anregung von OH-Biegeschwingungen (siehe Tabelle 3.2) [15]. Grundidee ist dabei jeweils, dass die Hydroxyl-Gruppe zum Schwingen angeregt wird, die Anregungsenergie aber nicht die Bindungsenergie der kovalenten Bindung zum Kohlenstoff übersteigt. Daher wird im Laufe der Schwingung Energie an die benachbarte Bindung, die Wasserstoffbrückenbindung, übertragen, welche eine deutlich geringere Bindungsenergie aufweist und somit aufgebrochen werden kann. Dies kann bei Demonstratorsystemen mit einfacher Molekülstruktur wie Wasser oder Ethanol beobachtet werden [40–42].

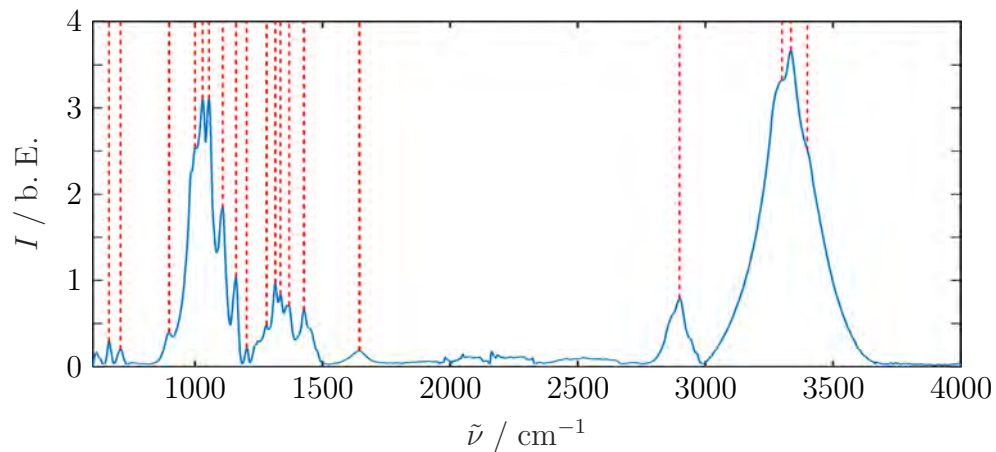


Abbildung 3.14.: IR-Spektrum eines cellulosedominierten Papiersubstrates.

Tabelle 3.2.: Zuordnung der Absorptionsmaxima zu Molekülschwingungen der Cellulose.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	zugehörige Schwingung	Quelle
664	OH-Biegeschwingung, aus der Ebene	[36, 37, 43]
700	OH-Biegeschwingung, aus der Ebene	[36, 43]
899	COC-, CCO- und CCH-Biege- und Streckschwingungen	[37]
986 - 1055	C-C, C-OH, C-H-Ring- und Seitengruppenschwingungen	[37, 43]
1109	CO-Streckschwingung	[43]
1161	asymmetrische COC-Streckschwingung	[37, 43]
1203	sym. COC-Streck- und OH-Biegeschwingung, in der Ebene	[36, 37, 43]
1315	CH ₂ -Schaukeldeformationsschwingung (am C6-Atom) [37] und OH-Biegeschwingung, in der Ebene [43]	[37, 43]

1335	OH-Biegeschwingung, in der Ebene	[36, 43]
1362/1369	CH-Biegeschwingung, in der Ebene	[37]
1427	CH ₂ -, OCH-Biegeschwingung, in der Ebene [37] und OH-Biegeschwingung, in der Ebene [43]	[37, 43]
1452	OH-Biegeschwingung, in der Ebene	[36, 43]
1645	OHO-Biegeschwingung von adsorbierten Wassermolekülen	[36, 37]
2899	symmetrische CH-Streckschwingung	[37]
3300	OH-Streckschwingung an C6	[37, 44]
3335	OH-Streckschwingung an C3	[37, 44]
3400	OH-Streckschwingung an C2	[37, 44]

3.3.3. Unterscheidung der Cellulose-Konfigurationen

Wird native Cellulose chemisch, thermisch oder mechanisch so behandelt, dass ein Teil der Wasserstoffbrückenbindungen bricht, dann orientiert sich die Cellulose bei erneuter Rekombination entsprechend der Cellulose II-Konfiguration, da diese thermodynamisch stabiler und somit energetisch sinnvoller ist. Eine Umwandlung von Cellulose I zu Cellulose II ist somit auch beim Schmelzen und Wiedererstarren zu erwarten. Daher wird in diesem Kapitel die Unterscheidung beider Konfigurationen mittels IR-Spektroskopie thematisiert.

In Abbildung 3.15 sind die IR-Spektren eines Papier-Substrats sowie eines Cellophan-Substrates dargestellt. Ersteres besteht hauptsächlich aus Cellulose I, letzteres hauptsächlich aus Cellulose II. Die im folgenden Abschnitt angegebenen Peakpositionen sind Literaturangaben [22] und für reine Cellulose I bzw. II gültig. Sie stimmen daher nicht immer vollständig mit den im Bild ersichtlichen Wellenzahlen überein. Die beschriebenen Form- und Lageveränderungen der Maxima sind jedoch nach wie vor gültig.

Die spektralen Hauptunterschiede treten im fingerprint-Gebiet zwischen 850 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} auf. Die CH₂-Scherenschwingung kann bei Cellulose I bei einer Wellenzahl von rund 1429 cm^{-1} beobachtet werden. Durch Umwandlung zu Cellulose II wird der Peak zu einer Wellenzahl von rund 1420 cm^{-1} verschoben, gleichzeitig nimmt die Intensität ab [22]. Die Veränderungen dieser Bande sind Folgen einer Veränderung der Umgebung der C6-Gruppe, die an der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Die Bande bei 1163 cm^{-1} (Cellulose I) bzw. 1156 cm^{-1} (Cellulose II) wird der asymmetrischen COC-Streckschwingung zugeordnet, wobei die glykosidische Bindung ebenfalls am intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerk beteiligt sein kann. Der Peak bei rund 1111 cm^{-1} spiegelt die Wechselwirkung einer Wasserstoffbindung mit der Ringstruktur durch die CO-Streckschwingung wie-

der. Dieser Peak ist in Cellulose II nur als Schulter zu erkennen, was in der Regel für eine starke Intensitätsabnahme spricht. Das Maximum bei 897 cm^{-1} spiegelt eine Vielzahl von Schwingungsmoden in Verbindung mit Kohlenstoffatomen wieder. In Cellulose I stellt sich dieser Peak schwach und breit dar. In Cellulose II hingegen nimmt dessen Intensität zu und die Bandbreite ab. Gleichzeitig wird er zu geringeren Wellenzahlen verschoben.

Die Spektren von kristalliner Cellulose II und amorpher Cellulose ähneln sich sehr stark. Der Grund hierfür ist, dass die Kristallinität bei der Herstellung amorpher Cellulose durch mechanische Verfahren zerstört wird, wodurch kein organisiertes System an Wasserstoffbrückenbindungen existiert. Da das Wasserstoffbrückennetzwerk in Cellulose II am energetisch sinnvollsten ist bildet sich dieses auch nach dem Aufbrechen in amorpher Cellulose.

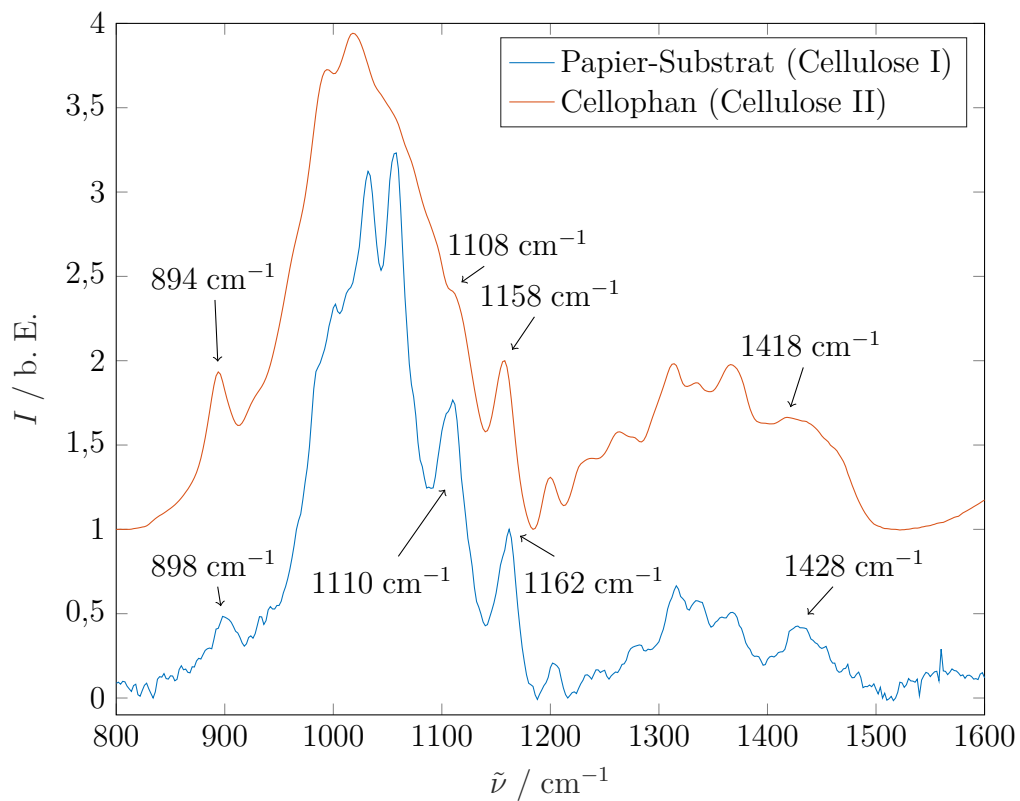


Abbildung 3.15.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für ein Cellulose I-dominiertes Papier-Substrat und eine Cellulose II-dominierte Cellophanfolie.

3.3.4. Kristallinitätsindex

Eine weitere Möglichkeit eine Strukturumwandlung der Cellulose zu belegen ist der Kristallinitätsindex. Dieser stellt das Verhältnis der kristallinen zur amorphen Cellulose in der Probe dar. Eine direkte Quantifizierung der Kristallinität ist mit analytischen Verfahren wie der Röntgenbeugung, der dynamischen Differenzkalorimetrie oder auch der ^{13}C -NMR-Spektroskopie möglich [45]. Mittels der IR-Spektroskopie sind hingegen nur Veränderungen der kristallinen Struktur und keine absoluten Messungen möglich. Generell ist zu sagen, dass eine zunehmende Amorphisierung zum Verschwinden und zur Verbreiterung von Peaks führt. Zur Quantifizierung der Veränderung wird in der Regel das Verhältnis zweier Absorptionspeaks gebildet, wobei die Intensität eines Peaks mit dem Anteil der kristallinen und die Intensität des zweiten Peaks mit dem Anteil der amorphen Cellulose korreliert.

Der Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} enthält zahlreiche Banden, die stärker vom amorphen als vom kristallinen Anteil beeinflusst werden [46]. Die Bande bei 1315 cm^{-1} entsteht durch die CH_2 -Schaufeldeformationsschwingung und könnte daher stärker vom Gittertyp beeinflusst werden, ist also für variierende Gittertypen, wie Cellulose I und II ungeeignet. Dies gilt auch für die Bande bei 1427 cm^{-1} , welche jedoch für die Untersuchung von ausschließlich Cellulose I sehr gut geeignet ist [45]. Die Bande bei 1335 cm^{-1} ist der OH-Biegeschwingung zuzuordnen und könnte daher von adsorbiertem Wasser beeinflusst werden, ist also ebenfalls ungeeignet. Die Bande bei rund 1370 cm^{-1} wird der CH-Biegeschwingung zugeordnet und ist gut geeignet.

Mögliche Schwingungen, die mit dem kristallinen Anteil korrelieren sind die CH-Streckschwingung (2899 cm^{-1}), die Bande der COC-, CCO- und CCH-Biege- und Streckschwingungen (899 cm^{-1}) sowie die OH-Biegeschwingung aus der Ebene (664 cm^{-1}) [45]. Von den genannten drei Banden weist die bei rund 899 cm^{-1} befindliche die höchste Korrelation mit der kristallinen Phase auf, da sie Bewegungen von Atomen, welche an C1 befestigt sind reflektiert.

Das Verhältnis

$$KI_{\text{lat}} = \frac{I_{1427\text{ cm}^{-1}}}{I_{899\text{ cm}^{-1}}} \quad (3.5)$$

wird lateraler Kristallinitätsindex genannt und korreliert mit dem generellen Grad der Ordnung in der Cellulose [47,48]. Vorteilhaft ist hier die geringe Entfernung der Maxima voneinander und die somit bessere Vergleichbarkeit. Von Nachteil ist jedoch, dass der laterale Kristallinitätsindex ausschließlich für die Cellulose I-Konfiguration gültig ist [46,49]. Sobald eine Umwandlung in Cellulose II nicht ausgeschlossen werden kann ist KI_{lat} nicht mehr anwendbar. Dies gilt auch für ein Schmelzen.

Das Verhältnis

$$KI_{\text{tot}} = \frac{I_{1370 \text{ cm}^{-1}}}{I_{2899 \text{ cm}^{-1}}} \quad (3.6)$$

wird als totaler Kristallinitätsindex bezeichnet und ist proportional zum Grad der Kristallinität. Hier ist die große Entfernung der zu vergleichenden Peaks als Nachteil zu nennen. Jedoch kann KI_{tot} im Gegensatz zu KI_{lat} auch bei Umwandlung in Cellulose II verwendet werden. Daher findet KI_{tot} im weiteren Verlauf der Arbeit Anwendung.

Zur Berechnung eines reproduzierbaren Kristallinitätsindexes ist die Wahl der Basislinie entscheidend (siehe Abbildung 3.16). Für den Peak bei rund 1370 cm^{-1} wird eine schräge Basislinie durch die lokalen Absorptionsminima bei rund 1290 cm^{-1} sowie bei rund 1400 cm^{-1} gewählt [46]. Die Basislinie für den Peak bei rund 2899 cm^{-1} stellt eine horizontale Linie dar, die durch das lokale Minimum bei rund 3000 cm^{-1} läuft. Die Intensität eines Peaks ergibt sich somit aus der Differenz zwischen dem Maximum (bei $\tilde{\nu} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $= 2899 \text{ cm}^{-1}$) und dem Funktionswert der Basislinie bei gleicher Wellenzahl.

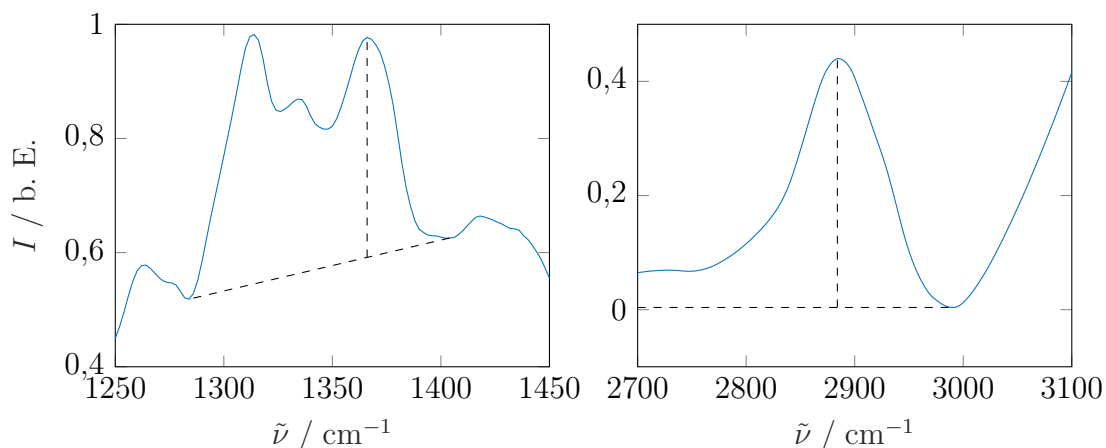


Abbildung 3.16.: Bestimmung des totalen Kristallinitätsindex eines Cellulose II-Substrats (Cellophan).

3.4. Laserstrahlung-Papier-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung von Laserstrahlung und Cellulose bzw. Papier kann in photothermische und photochemische Reaktionen unterteilt werden [35,50,51]. Als Grenze der beiden Regime wird in der Regel eine Photonenenergie der Strahlung von rund 3,6 eV ($\lambda = 340$ nm) angenommen. Dies entspricht der Bindungsenergie der kovalenten C-C-Bindung. Photonen mit einer Energie $> 3,6$ eV können linear durch einen Interbandübergang von Elektronen im energetischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand absorbiert werden (siehe roter Pfeil Abbildung 3.17). Übersteigt die Energie der an der Bindung beteiligten Elektronen die Bindungsenergie, so kann eine Dissoziation der gebundenen Atome stattfinden [52]. Die Anregung sorgt aufgrund des repulsiven Bindungspotentials für eine Volumenänderung und das Material wird ohne Phasenübergang ablatiert. Dem Aufbrechen kovalenter Bindungen folgt die Verkürzung der Cellulosekette und die Abnahme des Grades der Polymerisation. Die photochemischen Reaktionen finden dabei überwiegend in den amorphen Bereichen der Cellulose statt. Die Zersetzungsprodukte sind größtenteils flüchtig.

Mit steigender Wellenlänge sinkt die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang [50]. Neben nichtlinearen Prozessen wie der Multiphotonenabsorption kann Strahlung linear durch die Anregung anharmonischer, lokalisierter Schwingungsmoden im Molekül stattfinden. Diese Schwingungen können auch als thermische Energie oder Wärme betrachtet werden. Zum Aufbrechen einer Bindung sind somit mehrere Photonen notwendig. Während der Zeit, die für die Akkumulation der Wärme notwendig ist, werden umgebende Materialbereiche zu Schwingungen angeregt. Eine lokalisierte Pyrolyse mit Phasenübergängen ist die Folge [51]. Die Ablation entspricht somit mehr einer Verdampfung als einer Volumenexplosion. Im Vergleich zu einer photochemischen Wechselwirkung ist die thermische Belastung erhöht [53]. Die bei der Pyrolyse stattfindenden Zersetzungsprozesse werden im Kapitel 3.6 beschrieben.

Aufgrund der geringen Photonenenergie im MIR-Bereich ist die Wahrscheinlichkeit für eine Photolyse sehr gering [51]. Ein gezieltes photothermisches Aufbrechen einzelner chemischer Bindungen ist jedoch mittels der resonanten Anregung von Schwingungsmoden möglich. Diese findet statt, wenn die Frequenz der anregenden Laserstrahlung der Eigenfrequenz einer Molekülschwingung entspricht [53], resultierend in einem Übergang vom energetischen Schwingungsgrundzustand in einen Schwingungszustand höherer Ordnung (siehe grüner Pfeil Abbildung 3.17). Im Spektrum wird eine Eigenfrequenz durch ein Absorptionsmaximum gekennzeichnet. Die

optische Eindringtiefe resonanter Laserstrahlung (einige $10\ \mu\text{m}$) ist deutlich größer als von beispielsweise UV-Strahlung (einige $100\ \text{nm}$), jedoch geringer als die Eindringtiefe nichtresonanter MIR-Strahlung ($\gg 10\ \mu\text{m}$) [51].

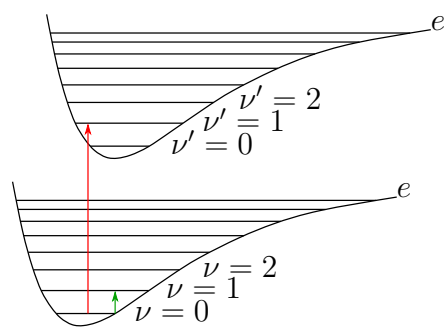


Abbildung 3.17.: Lineare Absorption durch energetischen Übergang eines Elektrons (roter Pfeil) und durch Anregung einer Molekülschwingung (grüner Pfeil) nach [4].

3.5. Schmelzen von Polymeren

Das Temperaturverhalten von Polymeren wird stark durch ihre Mikrostruktur und Morphologie bestimmt [54]. Existiert zwischen den Atomen und Molekülen eine Nah- und keine Fernordnung so wird das Material als amorph bezeichnet. Ein kristallines Material hingegen besitzt eine Fernordnung. In der Realität weisen viele Polymere aufgrund ihrer hohen Kettenlänge und den damit einhergehenden Verwicklungen keine rein kristalline Struktur auf, sondern stellen eine Mischung beider Ausprägungsformen dar [55]. Sie werden daher als teilkristallin bezeichnet.

Wird einem kristallinen Stoff Energie in Form von Wärme zugeführt so erhöht sich das massebezogene Volumen (auch spezifisches Volumen) linear (siehe Abbildung 3.18). Bei Erreichen der Schmelztemperatur (T_S) wird die gesamte Energie zum Auflösen der Fernordnung aufgebracht und das Volumen steigt bei annähernd gleichbleibender Temperatur (isotherme Expansion). Ein amorphes Polymer besitzt keine charakteristische Schmelztemperatur, da bereits im Grundzustand keine Fernordnung vorliegt (siehe Abbildung 3.18) [54]. Diese Materialien werden durch die Glasübergangstemperatur (T_G) beschrieben, welche den Übergang vom Glaszustand in den gummielastischen Zustand definiert [23]. Im Glaszustand wird die Beweglichkeit der Moleküle stark von intermolekularen Bindungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, bestimmt [56]. Oberhalb der Glasübergangstemperatur steigt die Beweglichkeit durch Lösen dieser intermolekularen Bindungen. Ein Fließverhalten mit teilweise sehr hoher Viskosität stellt sich ein [55]. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird eine Verringerung der Viskosität und ein schmelzartiger Zustand erreicht. Teilkristalline Polymere weisen sowohl eine Glasübergangstemperatur der amorphen Bereiche wie auch eine Schmelztemperatur der kristallinen Gebiete auf (siehe Abbildung 3.18). Mit steigender Temperatur tritt zuerst der Glasübergang und anschließend das Schmelzen ein, jeweils in Verbindung mit einer Verringerung der Viskosität. Ein kristallines oder teilkristallines Polymer ist unterhalb der Umwandlungstemperaturen aufgrund der vielen verschiedenen Brechungsindizes der einzelnen Kristallite in der Regel undurchsichtig und opak [55]. Mit steigender Temperatur bzw. sinkender Kristallinität verändert sich der visuelle Eindruck in Richtung transparent. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet eine Zersetzung statt, gekennzeichnet durch eine irreversible chemische Modifikation [56].

Die Glasübergangstemperatur ist unter anderem stark vom Wassergehalt und dem Kristallinitätsindex abhängig und liegt für trockene Cellulose im Bereich von 220 °C bis 250 °C [57, 58]. Bei linearen Polymeren besteht eine Proportionalität zwischen Glasübergangs- und Schmelztemperatur, beschrieben durch die empirische

Beaman-Bayer-Regel [59]

$$T_G \approx \frac{2}{3}T_S. \quad (3.7)$$

Die theoretische Schmelztemperatur beträgt somit rund 467 °C bis 512 °C. Beim realen Erhitzen von Cellulose finden jedoch bereits im Bereich der Glasübergangstemperatur erste Zersetzungsreaktionen statt [60]. Auf die Vorgänge während der Zersetzung wird in Abschnitt 3.6 näher eingegangen. Ein Schmelzen ist daher durch die zu kleine Temperaturdifferenz zwischen Zersetzungs- und Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur unwahrscheinlich. Die thermische Energie, die zum Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen benötigt wird reicht aus um die Molekülstruktur der Cellulose irreversibel zu schädigen. Das Auflösen der Wasserstoffbrückenbindungen ohne Zersetzung des Moleküls sollte zum Schmelzen führen und ist somit Ziel der vorliegenden Arbeit.

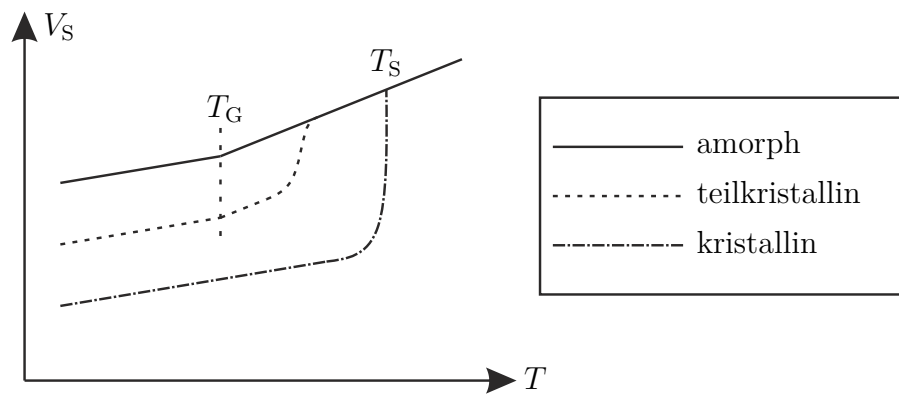


Abbildung 3.18.: Spezifisches Volumen in Abhängigkeit der Temperatur für amorphe, teilkristalline und kristalline Polymere.

3.6. Pyrolyse

3.6.1. Langsame Pyrolyse

Wird Cellulose in kontrollierter Umgebung bei geringen Heizraten von einigen 10 K/min bis einigen 100 K/min erwärmt, so findet eine thermische Zersetzung statt [61]. Diese kann in drei Phasen unterteilt werden.

In der ersten Phase ist bei geringen Temperaturen von 50 °C bis 300 °C ein Gewichtsverlust von rund 0,2 m%/°C hauptsächlich Folge der Verdampfung von adsorbiertem Wasser und leicht flüchtiger Substanzen. Bei Annäherung an eine Temperatur von 300 °C beginnt das Aufbrechen der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Durch das Auflösen des Wasserstoffbrückennetzwerks folgt eine Modifizierung der Molekülstruktur der Cellulose und eine Verringerung der Kettenlänge von rund 10.000 auf rund 200 Monomereinheiten. Dies fördert die schlussendliche Erzeugung von kohlenstoffreichen Rückständen. Gleichzeitig beginnt die Dehydrierung, die Dekarbonisierung und die Entstehung von aktiver Cellulose, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

In der zweiten Phase, zwischen 300 °C und 430 °C, findet hauptsächlich die Freisetzung von Kohlenstoffverbindungen und flüchtigen Stoffen, wie CO₂, CO oder CH₄, statt [62]. Zusätzlich wird die aktive Cellulose durch glykosidische Spaltung in Levoglukosan und andere Oligosaccharide zersetzt. Dies resultiert in einem schnellen Masseverlust von bis zu 3 m%/°C.

Die dritte Phase ab 430 °C wird auch passive Entgasung genannt. Sie wird durch die Zersetzung großer Anteile der Cellulose in flüchtige Stoffe und feste Kohle charakterisiert. Der Gewichtsverlust findet hier mit rund 0,2 m%/°C langsamer statt, da kohlenstoffreiche Verbindungen in der Kohle durch Aromatisierungsreaktionen und durch Aufbrechen von C-H- und C-O-Bindungen zersetzt werden. Schlussendlich verbleiben keine festen Bestandteile.

3.6.2. Blitzpyrolyse

Die Zersetzung von Cellulose bei hohen Temperaturen und hohen Heizraten, wie sie auch in Folge einer Laserbestrahlung stattfinden kann, wird auch als Blitzpyrolyse bezeichnet [17, 18, 63]. Die chemischen Zersetzungsmechanismen beinhalten sehr schnelle primäre Pyrolyseprozesse und eine Vielzahl sekundärer Umwandlungen [18]. Bei kleineren Partikeln (< 1 mm) wird die Reaktion durch die chemische Kinetik kontrolliert, aufgrund der geringen Abmessungen existiert kein Temperaturgradient (chemisches Regime). Das anerkannte Modell der schnellen Zersetzung

von Cellulose ist das Broido-Shafizadeh-Modell (siehe Abbildung 3.19). Dabei wird die feste Cellulose zuerst ohne chemische Reaktionen geheizt. Sobald die Oberfläche eine Temperatur von rund 430 °C bis 470 °C erreicht, stabilisiert sich die Änderung der Temperatur und eine kurzlebige, flüssige Zwischenphase, auch aktive Cellulose genannt, tritt auf [19]. Diese Temperatur entspricht rund der theoretisch berechneten Schmelztemperatur (vergleiche Abschnitt 3.5). Die Hochtemperaturflüssigkeit befindet sich in einem starken Nichtgleichgewichtszustand [14] und ist in der Regel eine heterogene Mischung fester und flüssiger Bestandteile. Durch weiteres Heizen steigen der Masseanteil der Flüssigphase sowie die Temperatur weiter. Begrenzt wird dies vom gleichzeitigen Masseverlust durch Zersetzung und/oder Verdampfung der Flüssigphase. Sobald die Flüssigphase einen stationären Zustand erreicht hat (Bildungsrate der Flüssigphase = Rate der Zersetzung) nähert sich die Temperatur einem konstanten Wert von rund 640 °C bis 740 °C an. Die Zersetzung der Flüssigphase kann auch als Übergang zum gasförmigen Aggregatzustand, also als Sieden, betrachtet werden. Sieden beinhaltet in diesem Zusammenhang jedoch eine Vielzahl an Elementarprozessen, wie Depolymerisation, Verdampfung oder Extraktion flüssiger Droplets (Aerosole). Konkurrierend zum Phasenübergang durch Zersetzung in flüchtige Bestandteile tritt auch eine Umwandlung in feste, kohlenstoffreiche Substanzen auf. Die Lebensdauer der Flüssigphase nach initialer Anregung mit fokussierter Strahlung liegt bei rund 20 ms [18]. Die spontane Erzeugung von primären Aerosolen während der Pyrolyse und direkt aus der Cellulose wird auch als „Auswurf durch reaktives Sieden“ („reactive boiling ejection“) bezeichnet [14]. Bildet sich in der flüssigen Phase eine Ansammlung gasförmiger Zersetzungsprodukte, dann werden beim Zusammenbruch der Blase Aerosole ausgeworfen.

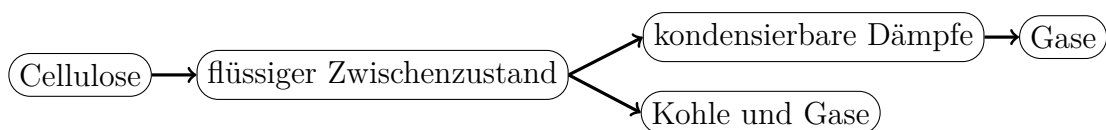


Abbildung 3.19.: Broido-Shafizadeh-Modell.

Die Blitzpyrolyse kann mittels fokussierter Strahlung [14, 18] oder auch durch Kontakt mit heißen Oberflächen [17, 19] durchgeführt werden. Vorteilhaft bei der Verwendung von Strahlung sind die hohen Temperaturgradienten und die damit verbundenen Abschreckungseffekte. Bei Verwendung einer heißen Oberfläche kann hingegen die Zersetzungsreaktion durch die Umwandlungstemperatur beeinflusst werden. Bei Temperaturen um 500 °C dominiert die Depolymerisation und Fragmentierung in organische Flüssigkeiten wie Methanol, Hydroxyacetaldehyde und Levoglukosan. Dies

sind auch die bei Bestrahlung überwiegenden Zersetzungsprozesse (siehe Unterabschnitt 3.6.3) [17]. Bei höheren Temperaturen werden bevorzugt Gase wie Wasserstoff, Kohlenstoffmon- und -dioxid erzeugt. Niedrigere Temperaturen führen hingegen zur Dehydrierung und Erzeugung fester kohlenstoffreicher Verbindungen.

Für die Blitzpyrolyse durch direkten Kontakt und auch durch Strahlung gilt jedoch stets, dass die Zusammensetzung der Flüssigphase aufgrund ihrer geringen Lebensdauer unbekannt ist. Eine Hypothese lautet, dass die langen Celluloseketten zuerst in kürzere Moleküle glykosidisch gespalten und depolymerisiert werden [14]. Diese kürzeren Moleküle besitzen aufgrund des geringeren Einflusses der Wasserstoffbrückenbindungen eine schmelzähnliche Phase. Bekannt ist jedoch die Zusammensetzung der stabilen Endreaktionsprodukte. Diese bestehen, in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur, aus verschiedenen kurzkettigen Saccharidmolekülen [17].

3.6.3. Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte

Die stabilen Endprodukte der Zersetzung von Cellulose im festen Aggregatzustand können in drei Gruppen eingeordnet werden [5]:

- wasserlöslich,
- in stärkeren Lösungsmitteln, wie Ethylalkohol, löslich,
- unlöslich.

Die extrahierbaren Stoffe sind dabei durchgehend kurzkettige Saccharidmoleküle [13, 14, 17], deren Löslichkeit mit zunehmendem Polymerisationsgrad abnimmt (siehe Abbildung 3.20). So sind die Komponenten (1) bis (3) (siehe Tabelle 3.3) in Wasser löslich und bestehen aus jeweils einem Monomer. Die Komponenten (4) und (5) bestehen aus 2 Monomereinheiten und sind in 5 %-igem wässrigen Ethylalkohol löslich. Die längsten Moleküle (6) und (7) sind Trisaccharide und in 20 %-igem wässrigen Ethylalkohol löslich. Die unlöslichen Zersetzungsprodukte sind in der Regel kohlenstoffreiche Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe [64]. Da ein Teil der Reaktionsprodukte im Gegensatz zu Cellulose eine stabile schmelzförmige Phase aufweist und ein weiterer Teil in den gasförmigen Aggregatzustand zersetzt wird, kann z. B. am Rand eines lasergeschnittenen Papiers eine mikroskopische Blasenbildung auftreten [11, 13]. Eine Bezeichnung als geschmolzene Cellulose ist somit aufgrund der chemischen Zusammensetzung nicht korrekt [17]. Im Folgenden wird daher von „schmelzartig“ oder „schmelzförmig“ gesprochen. Die Zusammensetzung der flüssigen Zwischenphase ist aufgrund ihrer geringen Lebensdauer noch unbekannt. Moleküle, die aus Celluloseketten mit weniger als 1000 Monomeren glyko-

sidisch gespalten und depolymerisiert werden könnten Bestandteile darstellen [14]. Diese kürzeren Ketten könnten dann eine flüssige Phase besitzen.

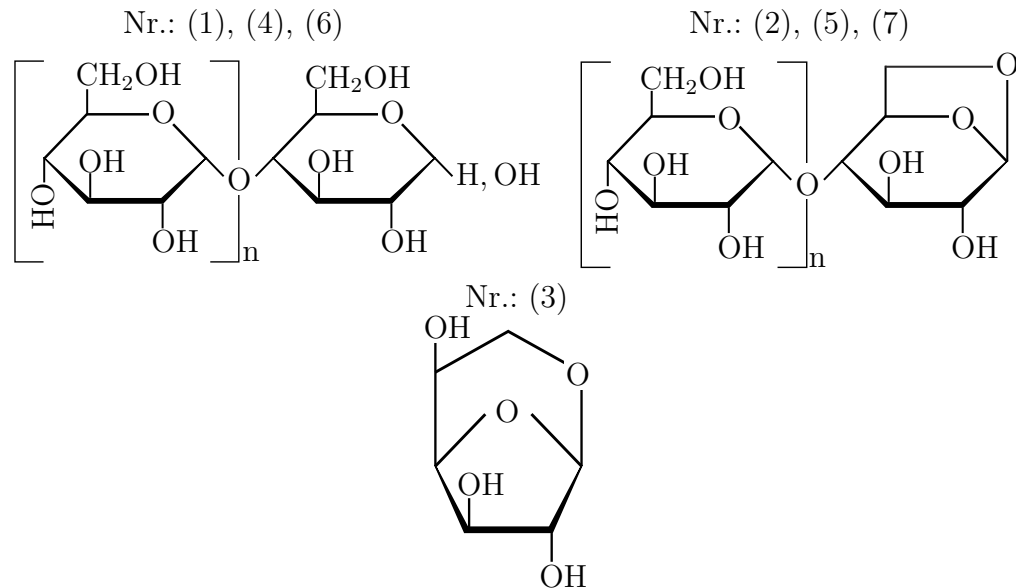


Abbildung 3.20.: Zersetzungsprodukte der Cellulose im festen Aggregatzustand nach [5].

Tabelle 3.3.: Zersetzungsprodukte der Cellulose im festen Aggregatzustand nach [5].

Nr.	n	Bezeichnung	Polymerisationsgrad
(1)	0	D-Glukose	1
(2)	0	1,6-anhydro- β -D-Glukopyranose (Levoglukosan)	1
(3)	/	1,6-anhydro- β -D-Glukofuranose	1
(4)	1	Cellobiose	2
(5)	1	1,6-anhydro- β -D-Cellobiose (Cellobiosan)	2
(6)	2	Cellotriose	3
(7)	2	1,6-anhydro- β -D-Cellotriose (Cellotriosan)	3

4. Material und Methoden

4.1. Faserstoffcharakterisierung

Papiertechnische Kenngrößen

Die in Tabelle 4.1 dargestellten Kenngrößen wurden von der Papiertechnischen Stiftung, Heidenau bestimmt und charakterisieren die verwendeten Substrate vom Papiertechnischen Standpunkt aus. Untersucht wurden Linters-, Sulfat-, Sulfit sowie CTMP-Substrate, welche sich in der Herstellung sowie in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden.

DP bezeichnet den Grad der Polymerisation (degree of polymerization) und somit die mittlere Zahl an Monomereinheiten pro Cellulosemolekül. Der prozentuale Anteil an **Carbonylgruppen** beschreibt die Alterung des Papierses [65]. Diese entstehen durch Dehydrierung, sind sehr reaktionsfreudig und sorgen für einen fortschreitenden Kettenabbau. **L(l)c** bezeichnet die mittlere Faserlänge in Millimetern. **WRV** beschreibt das Wasserrückhaltevermögen, also die Kapazität eines Papierses Wasser einzuschließen. **Lignin** beschreibt den prozentualen Anteil des Lignins im Zellstoff. Lignin ist neben Cellulose und Hemicellulose der größte Bestandteil von Holz. Die Kenntnis dieser Größe ist von Bedeutung, da die Schmelze von Holz bei Laserbestrahlung durch den Ligninanteil im Verbund ausgelöst wird [66]. Eine Untersuchung, ob dies beim Papier ebenfalls der Fall ist, ist z. B. durch Vergleich des Sulfat- und des CTMP-Substrates möglich. **S5** und **S18** geben die Löslichkeit in 5 %-iger bzw. 18 %-iger Natronlauge an. Bei S5 werden alle niedermolekularen Verbindungen aus 5-fach Zuckern (Pentosen) gelöst, bei S18 sämtliche Hemicellulosen. Die Differenz von S18 zu 100 % kann somit als Anteil der reinen Cellulose zuzüglich Lignin betrachtet werden. **Asche** bezeichnet den prozentualen Anteil anorganischer Verbindungen im Zellstoff. Diese können zur Variation verschiedener Eigenschaften, wie Aussehen oder Porosität des Papiers, eingesetzt werden. Der Kristallinitätsindex **KI** wurde mittels der Röntgendiffraktometrischen Methode nach Segal [67] bestimmt und gibt, wie bereits bei der IR-Spektroskopie, kein tatsächliches Verhältnis von kristalliner und amorpher Cellulose an. Er dient in der Praxis ausschließlich zum Vergleich zwischen Papiersubstraten.

Visuell weisen alle Papiere ein ähnliches Erscheinungsbild auf. Das Sulfit-Substrat besitzt einen etwas geringeren Faserdurchmesser und das CTMP-Substrat eine leicht bräunliche Färbung (siehe Abbildung 4.1).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Linters-Substrat das reinste Papier, mit dem größten Anteil an Cellulose und dem geringsten Anteil an anderen Verbindungen darstellt. Das CTMP-Substrat besitzt den größten Anteil an Lignin und die geringste Kettelänge. Das Sulfat-Substrat besitzt den größten S18-Anteil und somit den größten Anteil an Sacchariden, die nicht Cellulose sind. Die dominierenden Eigenschaften des Sulfit-Substrates sind die hohe Kettelänge, der große Anteil an Carbonylgruppen und die großen S5- und S18-Anteile.

Tabelle 4.1.: Papiertechnische Kenngrößen der untersuchten Zellstoffsubstrate.

Substrat Analyse	Linters	Sulfat	Sulfit	CTMP
DP / 1	838	841	1247	286
Carbonylgruppen / %	2	2	7	1
L(l)c / mm	1,38	1,95	0,69	0,92
WRV / g/g	0,51	0,79	0,85	0,78
Lignin / %	0,34	0,16	0,19	30,21
S5 / %	1,72	8,54	11,95	5,18
S18 / %	1,44	14,82	11,49	4,87
Asche / %	0,15	0,23	0,30	0,66
KI / %	0,87	0,82	0,80	0,75
Dicke / μm	518 ± 55	275 ± 13	309 ± 4	409 ± 8
Flächenmasse / g/m^2	160	160	160	160

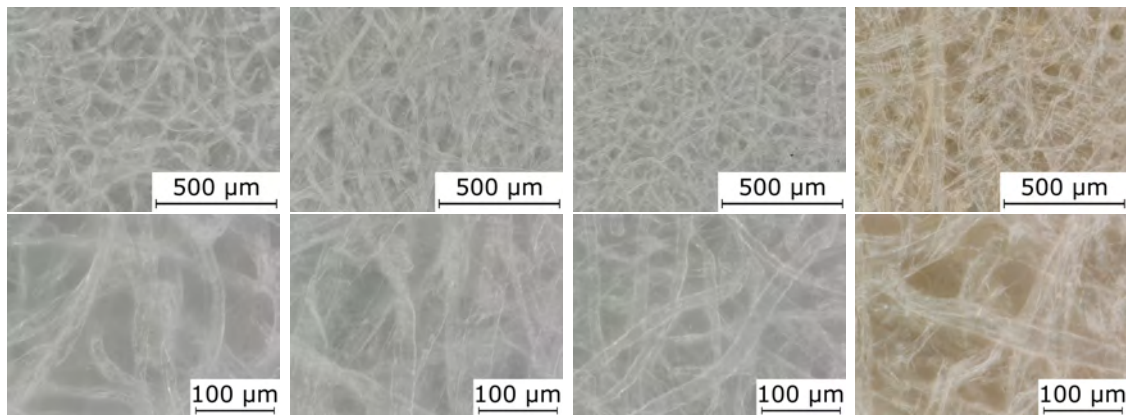


Abbildung 4.1.: Unbestrahlte Papiersubstrate bei 300-facher (oben) und 1000-facher Vergrößerung (unten). Von links nach rechts: Linters, Sulfat, Sulfit, CTMP.

Herstellung der Papiere

Die Hauptunterschiede der untersuchten Papiersubstrate entstehen durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren. Das Linters-Substrat besteht im Gegensatz zu den anderen Papieren aus den Samenhaaren des Baumwollstrauches. Dabei werden die längeren Haare Lint und die kürzeren, welche sich erst später entwickeln und für die Papierproduktion verwendet werden, Linter genannt.

Bei Holz als Ausgangsstoff wird grundsätzlich zwischen mechanischen und chemischen Verfahren zum Aufschluss unterschieden. Beim Sulfat-Verfahren werden Holzhackschnitzel unter erhöhtem Druck für 3 bis 6 h erhitzt. Die Zugabe von Natronlauge, Natriumsulfid und Natriumsulfat führt zur chemischen Trennung des Lignins und zur Bildung eines mehr oder weniger reinen Zellstoffes [68].

Das Sulfit-Verfahren ist ebenfalls ein rein chemisches Verfahren zum Holzaufschluss und basiert auf der Umwandlung des Lignins in ein wasserlösliches Salz. Die Hemicellulose kann in ein wasserlösliches Saccharid umgewandelt werden oder in der Cellulosefaser verbleiben.

Beim CTMP-Verfahren (**chemithermomechanical pulp**) werden ebenfalls Holzhackschnitzel als Ausgangsstoff verwendet. Nach einer chemischen Vorbehandlung werden diese 3 bis 5 min in rund 120 °C heißem Dampf erwärmt, wodurch der Faserverbund teilweise aufgelöst wird. Die schlussendliche Trennung der Fasern wird durch mechanisches Zerfasern realisiert [69].

IR-Spektren

In Abbildung 4.2 sind die ATR-Spektren der untersuchten Papiersubstrate dargestellt. Der generelle Verlauf ist stets ähnlich und bereits in Unterabschnitt 3.3.2 beschrieben. Die zusätzlichen Peaks im Spektrum des CTMP-Substrates im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} sind auf den hohen Anteil an Lignin zurückzuführen [70]. Das Maximum bei rund 810 cm^{-1} in den Spektren des Sulfit- und Sulfat-Substrates entstammt dem Spektrum der Hemicellulose [62].

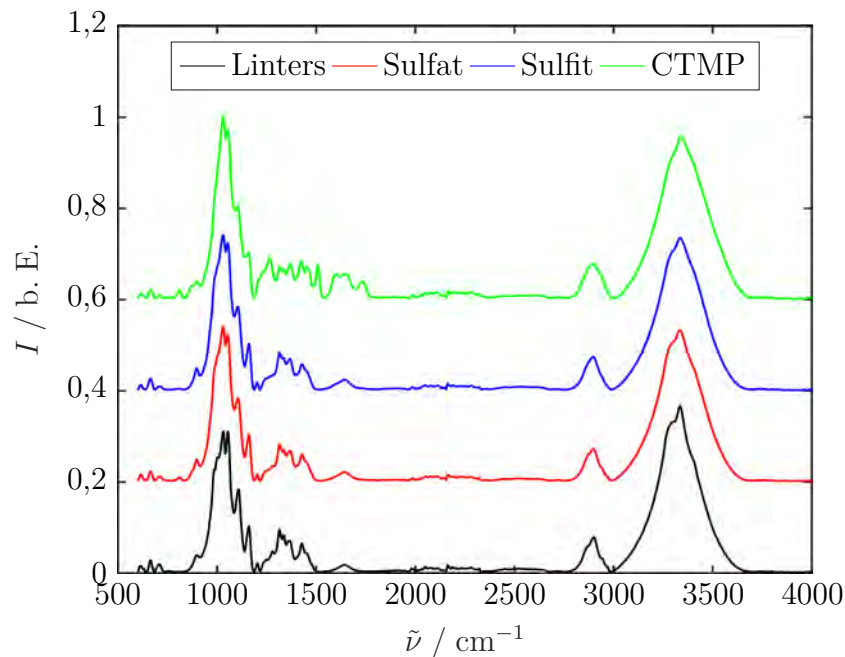


Abbildung 4.2.: Absorptions-ATR-Spektren der unbestrahlten Papier-Substrate.

4.2. Charakterisierung der Laseranlagen

CO-Laseranlage

Aufgrund seiner Wellenlänge im MIR-Bereich von rund $5,6 \mu\text{m}$ und der energetischen Nähe zur Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung wurde der Kohlenstoffmonoxidlaser (CO-Laser) für die Untersuchungen ausgewählt. Der *TruFlow 1500 (CO)* ist ein Prototypenlaser der Firma Trumpf, der im gepulsten oder im cw-Regime betrieben werden kann und eine mittlere Ausgangsleistung von maximal $1,6 \text{ kW}$ bereitstellt. Die Kaustik der Laserstrahlung wurde bei einer Leistung von $1,2 \text{ kW}$ und bei Verwendung einer Brennweite von 190 mm ($7,5 \text{ Zoll}$) vermessen (PM48 Powermonitor, Primes). Die aus dem Verlauf berechneten Kenngrößen sind in Tabelle 4.2 einsehbar. Der Betrieb erfolgte in der Regel im Einricht-Modus, da dies die Variation der mittleren Leistung (über Tastverhältnis realisiert) sowie der Pulsdauer ($t_P \geq 10 \text{ ms}$) bei Emission von Einzelpulsen ermöglichte.

Tabelle 4.2.: Kenngrößen der fokussierten CO-Laserstrahlung bei einer Leistung von 1200 W und einer Brennweite von 190 mm.

λ	5,6 μm
w_0	122 μm
M^2	2,94
z_R	2,89 mm
θ	84,36 mrad

CO₂-Laseranlage

Der CO₂-Laser der Firma Rofin vom Typ *SC x20* wurde hauptsächlich für die Reproduzierung der Versuche zur Kombination von Druck und Laserstrahlung [8] verwendet. Maximale mittlere Leistungen von rund 250 W und Pulsdauern im ms- und μs -Bereich werden erreicht. Die berechneten Strahlparameter sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3.: Kenngrößen der fokussierten CO₂-Laserstrahlung bei einer Brennweite von 190 mm.

λ	10,6 μm
w_0	213 μm
M^2	1,06
z_R	12,7 mm
θ	33,5 mrad

Ti:Sa-Laseranlage

Des weiteren wurden Untersuchungen im Labor der Arbeitsgruppe „Dynamik ultraschneller selektiver Laserprozesse“ (DusL) des Laserinstitutes Hochschule Mittweida durchgeführt. Das verwendete Astrella Lasersystem der Firma Coherent besteht aus einem modengekoppelten Titan-Saphir-Seedlaser sowie einem nachfolgenden Verstärker [71, 72]. Die emittierte Strahlung besitzt eine Zentralwellenlänge von rund 800 nm und eine Pulsdauer von rund 35 fs. Die maximale Pulswiederholrate beträgt 1 kHz. Ein Vorteil der Anlage ist die Durchstimmbarkeit der Wellenlänge mittels optisch-parametrischer Verstärkung (OPA). Dies ermöglicht die Bestrahlung der Papiersubstrate bei Wellenlängen, die zu einer resonanten Anregung führen und mit konventionellen Lasersystemen nur schwer oder gar nicht generiert werden können.

Da im fs-Bereich nichtlineare Effekte die Absorption von ultrakurzen Pulsen dominieren [4] wurde die hohe Bandbreite der Strahlung genutzt um die Pulse mittels Dispersion zeitlich zu strecken. Das Durchlaufen eines 100 mm langen Saphir-

kristalls resultiert in einer Pulsdauer von einigen ps. Nachteilig ist jedoch, dass die Transmission von Saphir ab einer Wellenlänge von rund 5 μm stark abnimmt. Somit wurden ausschließlich die Wellenlängen 3 μm (OH-Streckschwingung), 3,4 μm (CH-Streckschwingung) und 4 μm (Referenz ohne Absorptionspeak) untersucht. Aufgrund der geringen Pulsenergien (siehe Tabelle 4.4) wurde stets in Fokussnähe ($w_0 \approx 30\ldots 40 \mu\text{m}$) und bei einer Pulswiederholfrequenz von 1 kHz gearbeitet. Die Verfahrensgeschwindigkeit des x-y-Tisches betrug 5 mm/s.

Tabelle 4.4.: Pulsenergien der verwendeten Ti:Sa-Laserstrahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge.

λ / nm	E_P / μJ
3	17,0
3,4	24,5
4	22,0

4.3. Entwicklung der Pressvorrichtung

Anforderungen / Grundüberlegungen

Die Experimente von Schröter und Felix [8] zur Kombination von Druck, Scherkräften und Laserstrahlung sind die einzigen veröffentlichten Untersuchungen, die Hinweise auf ein Schmelzen von Cellulose zeigen und daher ein wichtiger Ausgangspunkt dieser Arbeit. Zur Reproduzierung der Ergebnisse mit eigener Anlagentechnik wurde eine Vorrichtung entsprechend der in der Veröffentlichung beschriebenen entwickelt. Diese musste folgende Eigenschaften besitzen:

- Aufbringung einer Kraft zwischen zwei zylindrischen Bolzen
 - Betrag rund 1,2 kN
 - Schwankungen über die Versuchsdauer $< 1 \%$
 - Schwankungen zwischen Versuchen $< 1 \%$
- Durchmesser der kreisförmigen Kontaktfläche rund 3 mm
- Rotationsgeschwindigkeit eines Bolzens rund 30 U/min
- Zugänglichkeit für Laserstrahlung

Version 1

Auf Basis dieser Vorraussetzungen wurde die in Abbildung 4.3 dargestellte erste Version der Pressvorrichtung entwickelt. Hauptbestandteil sind zwei Bolzen, wobei der erste (1) ausschließlich einen translatorischen und der zweite (2) ausschließlich einen rotatorischen Freiheitsgrad besitzt. Der translatorisch bewegliche Bolzen dient zum Aufbringen der Kraft auf die Papierprobe (3). Die Kraft wird durch eine Stahl-Feingewindeschraube M8×0,5 (4) aufgebracht, die mit einem entsprechenden Innenfeingewinde im Aluminiumblock (5) wechselwirkt. Der zweite Bolzen dient der Erzeugung von Scherkräften durch Rotation. Die axialen Presskräfte durch den ersten Bolzen werden durch ein Axialkugellager (6) aufgenommen. Radiale Kräfte, die durch das Spannen des Antriebsriemens entstehen werden durch zwei Radialkugellager (7) kompensiert. Der Antrieb erfolgt mittels eines Getriebemotors (8) mit einer Drehzahl unter Last von 52 U/min und einer Zahnriemenübersetzung mit einem Übersetzungsverhältnis von wahlweise $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$. Die sich berührenden Kontaktbolzen (9) sind zur Verringerung des Verschleißes aus Stahl gefertigt.

Die größten Komplikationen, die diese Konstruktion mit sich brachte, waren Folge der ungünstigen Materialpaarung von Feingewindeschraube und Innengewinde. Durch die unterschiedlichen Härten von Stahl und Aluminium und eines unsauber ausgebildeten Gewindes trat schnell der Verschleiß des Aluminium-Innengewindes ein, wodurch eine Kraft von 1,2 kN nicht mehr erreicht werden konnte. Des Weiteren trat ein Taumeln des rotierenden Bolzens auf, was sich in einer Schwankung der Distanz der Mittelpunkte der Kontaktflächen von rund $\pm 0,5$ mm äußerte. Dies war einerseits Folge einer Fertigungsungenauigkeit und andererseits durch die ungünstige Positionierung der Radialkugellager bedingt.

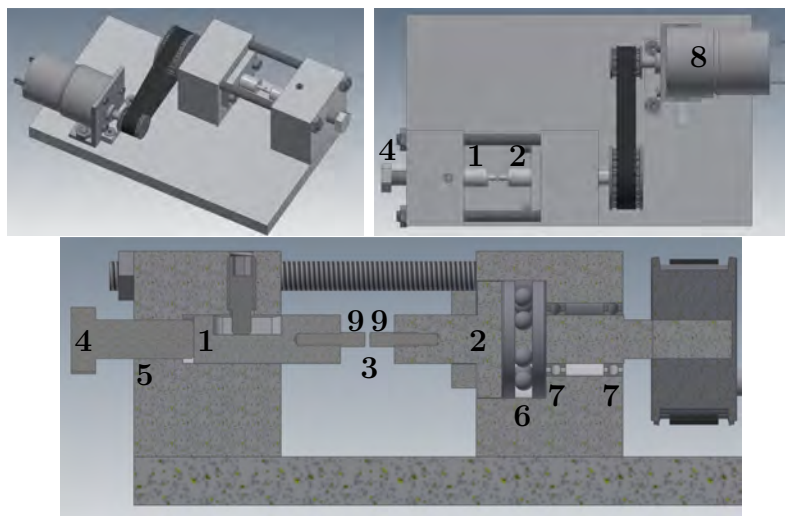


Abbildung 4.3.: Pressvorrichtung, Version 1.

Version 2

Bei der zweiten Version der Vorrichtung wurde der rotierende Bolzen neu gefertigt. In Kombination mit einem Versatz des inneren Radialkugellagers in Richtung Kontaktfläche führte dies zu einer vollständigen Eliminierung der Taumelbewegung. Darüberhinaus wurde das Aluminium-Innengewinde entfernt und durch eine eingeschraubte Gewindehülse aus Stahl ersetzt. Die Feingewindeschraube wurde in den Dimensionen M10×1 neu gefertigt. Schlussendlich wurden die Kontaktbolzen zur Optimierung des Rundlaufs und des Kontaktes erneuert. Diese Version der Pressvorrichtung wirkte zu Beginn funktional, weswegen im Anschluss Versuche zur Korrelation des Anzugsmoments der Feingewindeschraube und der resultierenden Presskraft durchgeführt wurden.

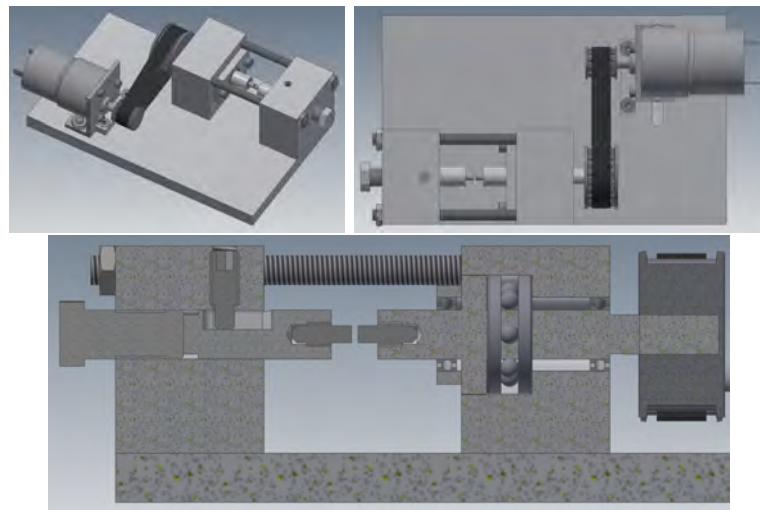


Abbildung 4.4.: Pressvorrichtung, Version 2.

Die Presskraft wurde direkt am translatorisch beweglichen Bolzen mittels einer Druckmessdose (AEP transducers) mit einer Wiederholgenauigkeit von $\pm 0,05 \%$ gemessen. Das Anzugsmoment wurde durch einen Präzisionsdrehmomentschlüssel (Kanon) mit einer Genauigkeit von $\pm 6 \%$ erzeugt. Zur Reduzierung der Schwankung der resultierenden Kraft bei konstanter Drehmomenteinstellung wurden sowohl Versuche ohne als auch mit verschiedenen Schmiermitteln zur Verringerung der Reibung im Gewinde durchgeführt. Darüber hinaus wurden verschiedene „Anzugsstrategien“ verfolgt. Eine Auswahl der Versuche ist in Tabelle 4.5 dargestellt und verdeutlicht gut die großen Schwankungen der Kräfte und den damit einhergehenden Fehler. Gründe für eine Weiterentwicklung waren außerdem, dass sich die Feingewindeschraube bei Voruntersuchungen mit rotierendem Bolzen selbst gelöst hat und somit keine konstante Kraft wirkt. Des Weiteren besaß der Druckbolzen ein zu großes Spiel, was zu einem geringen Kontakt der Bolzen führte.

Tabelle 4.5.: Übersicht der Versuche zur Korrelation von Anzugsmoment M und resultierender Presskraft F . n : Anzahl der Versuche, \bar{F} : Mittelwert der Kräfte, F_{\max} : maximale Kraft, F_{\min} : minimale Kraft, s : Standardabweichung.

M / Nm	n / 1	Schmiermittel	Bemerkungen	\bar{F} / N	F_{\max} / N	F_{\min} / N	s / N
1,2	10	/	1 × angezogen	1014,3	1049	988	19,7
1,2	10	/	3 × angezogen	977,8	1020	949	22,1
1,2	10	/	1 × angezogen, Schraube gereinigt	819,1	913	792	34,6
1,2	10	/	1 × angezogen, Schraube und Innengewinde gereinigt	969,7	1073	895	70,1
1,2	20	Öl	1 × angezogen	660,2	699	625	21,6
2,0	20	Öl	3 × angezogen	1136,2	1177	1086	22,1
2,0	6	Fett	3 × angezogen	1348,1	1437	1212	57,7
2,0	16	Öl	3 × angezogen	1440,5	1507	1370	36,6

Version 3

Die größte Veränderung von Version 2 zu Version 3 ist die Substitution der Feingewindeschraube durch einen Druckluftzylinder, da Voruntersuchungen mit diesem eine hohe Wiederholgenauigkeit der Presskraft ergaben. Gleichzeitig sollte die konstant anliegende Druckluft für eine gleichbleibende Presskraft sorgen. Die Konstruktion des rotierenden Bolzens hatte sich in Version 2 bewährt und wurde daher beibehalten. Der translatorisch bewegte Bolzen sowie sein zugehöriger Grundkörper wurden statt Aluminium aus Stahl gefertigt. Der geführte Teil des Bolzens wurde im Vergleich zur Version 2 vergrößert und der ungeführte Teil verkleinert. Somit soll das Spiel des Bolzens im Grundkörper und die Variation der Kontaktfläche der Kontaktbolzen verringert werden.

Die Korrelationskurve von Luftdruck zu Presskraft weist ein lineares Verhalten auf (siehe Abbildung 4.6). Die Standardabweichung betrug maximal 3,7 N.

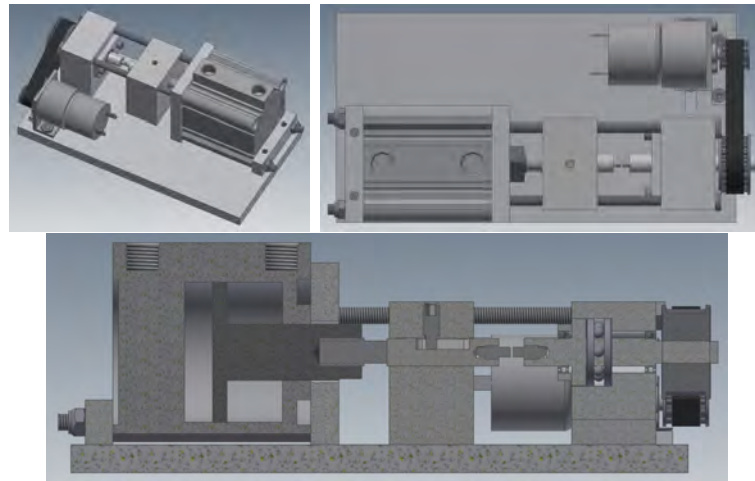


Abbildung 4.5.: Pressvorrichtung, Version 3.

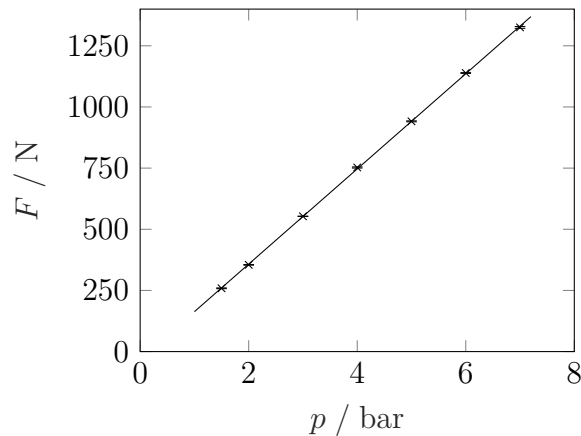


Abbildung 4.6.: Presskraft in Abhängigkeit des verwendeten Luftdrucks.

Durch die Neufertigung des translatorischen Bolzens und seines Grundkörpers wurde der unerwünschte Bewegungsspielraum stark verringert. Jedoch fiel nun auf, dass die eingeschraubten Kontaktbolzen im Gewinde ähnlich viel Spiel haben. Somit entsteht erneut eine Taumelbewegung und diese führt zum Abscheren der Papierprobe. Die Versuche wurden somit ausschließlich mit Druck- und nicht mit zusätzlichen Scherkräften durchgeführt.

5. Auswertung und Diskussion

5.1. Bestrahlung mit CO-Laserstrahlung

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Bestrahlung von Papierproben mittels CO-Laserstrahlung präsentiert. Beginnend mit einer Beschreibung der visuellen Veränderung durch die Bestrahlung mittels Lichtmikroskopie (VHX 5000, Keyence) wird weiterhin auf verschiedene fluenzabhängige Regime und deren Schwellfluenzen eingegangen. Anschließend werden spektroskopische Untersuchungen mittels ATR-IR-Spektroskopie (Frontier und Spotlight 200i, Perkin Elmer) beschrieben, die dazu dienen die chemischen Vorgänge infolge der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung zu erklären. Die Dynamik der Wechselwirkung sowie der Einfluss diverser Umgebungsbedingungen wird ebenso thematisiert. Sämtliche Versuche werden mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (Fastcam SA-X2, Photron Limited) überwacht und dokumentiert. Die Aufnahmen erfolgen in der Regel mit 12.500 oder 30.000 Bildern pro Sekunde.

5.1.1. Schwellfluenzen und Fluenzregime

Bei der Bestrahlung von Papier mit CO-Laserstrahlung tritt ab einer materialspezifischen Schwellfluenz eine Bräunung der Fasern ohne Abtrag von Materie auf (siehe Abbildung 5.1 links). Dies deutet auf eine beginnende chemische Zersetzung der Cellulose hin, welche einerseits in Form einer Hydrolyse (Verkürzung der Polymerkette) oder andererseits als Abspaltung von Hydroxylgruppen auftreten kann [73]. Die eingebrachte Energiemenge pro Flächeneinheit reicht jedoch nicht aus um die Cellulosefaser komplett zu zersetzen. Somit folgt eine teilweise chemische Umwandlung, hauptsächlich in den amorphen Bereichen der Cellulose. Die ablaufenden Prozesse ähneln der langsamen Pyrolyse bei geringen Temperaturen (siehe Unterabschnitt 3.6.1).

Mit weiterer Erhöhung der Laserfluenz wird eine zweite Schwellfluenz erreicht, ab welcher Abtrag bzw. eine pyrolytische Zersetzung der Cellulosefaser stattfindet (siehe Abbildung 5.1 rechts). Die pyrolytischen Vorgänge in diesem Fluenzbereich entsprechen der Blitzpyrolyse. Nach der Bestrahlung sind im Abtragsbereich erstarrte Bläschen und kreisförmige Rückstände mit einigen 10 μm Durchmesser vorzufinden. Diese deuten auf das Vorhandensein eines zeitweise flüssigen Aggregatzustandes infolge der Bestrahlung hin, da flüssige Medien unter dem Einfluss der Oberflächen-

spannung bestrebt sind ihre Oberfläche zu minimieren. Die Blasenbildung ist Folge einer Koexistenz mit gasförmigen Zersetzungsprodukten. Beim Sulfat- und Sulfit-Substrat treten die Bläschen im Vergleich zum Linters-Substrat verstärkt auf (siehe Abbildung 5.2), was mit dem hohen Anteil an Hemicellulose und anorganischen Zusätzen begründet werden kann. Insbesondere Hemicellulose weist bereits bei Temperaturen von 230 °C bis 330 °C [61,62] eine Zersetzung in Mono- und Oligosaccharide, wie Pyranosen und Furanosen auf [74], welche als Hauptbestandteile von festen, löslichen Substanzen nach der Bestrahlung von Cellulose identifiziert wurden (vergleiche Unterabschnitt 3.6.3). Weiterhin übersteigt der prozentuale Masseverlust der Cellulose bei steigender Temperatur den der Hemicellulose um ein Vielfaches [62]. Das heißt, dass während der Zersetzung mehr von der ursprünglichen Hemicellulose als von der ursprünglichen Cellulose bestehen bleibt. Das CTMP-Substrat weist keine Blasenbildung auf, jedoch sind zwischen den Anhäufungen stark kohlenstoffhaltiger Verbindungen Bereiche mit einem ähnlichen Erscheinungsbild vorzufinden. Der große Anteil an Kohlenstoff wird mit dem hohen Lignin-Anteil begründet, welches im Vergleich mit Hemicellulose und Cellulose nach der Zersetzung den größten prozentualen Gewichtsanteil an kohlenstoffhaltigen Rückständen aufweist [62].

Die Schwellfluenzen des Abtrags- und des Bräunungsregimes wurden für alle Papier-Substrate mit der Methode nach Liu [75] bestimmt (siehe Tabelle 5.1). Beim Vergleich mit den papiertechnischen Kenngrößen der Substrate (vergleiche Abschnitt 4.1) deutet sich eine positive Korrelation der Schwellfluenzen mit folgenden Eigenschaften an: Ligninanteil, Alkalilöslichkeit S5 und S18 sowie Asche. Diese charakterisieren die Reinheit des Papiers und den Anteil nicht-cellulärer und anorganischer Zusätze. Dies deutet darauf hin, dass ein Großteil der Strahlung nicht durch die Cellulose, sondern durch andere Papierbestandteile absorbiert und anschließend die Energie in Form von Wärme an die Cellulosefasern übergeben wird. Eine negative Korrelation besteht zwischen Schwellfluenzen und Kristallinitätsindex. Ein geringer Kristallinitätsindex entspricht einem hohen Volumenanteil amorpher Cellulose. Chemische Umwandlungsprozesse finden bevorzugt in diesen Bereichen statt [35], somit führt ein geringer Kristallinitätsindex zu erhöhtem Abtrag. Da der Kristallinitätsindex jedoch durch das Vorhandensein von Hemicellulose und Lignin in Richtung eines Anstiegs des amorphen Anteils verändert werden kann, ist diese Deutung womöglich gleichbedeutend mit der Erstgenannten.

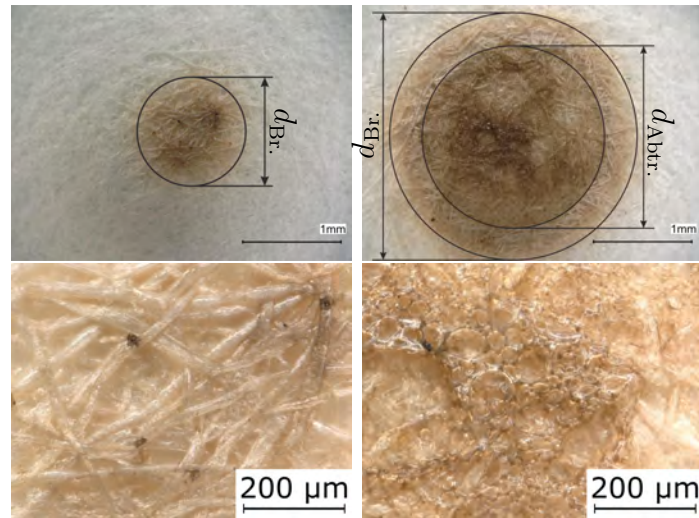


Abbildung 5.1.: Sulfat-Substrat nach Bestrahlung bei einer Spitzenfluenz von $0,74 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 10 \text{ ms}$) (links) und bei einer Spitzenfluenz von $2,08 \text{ J/cm}^2$ ($P = 231 \text{ W}$, $t_P = 10 \text{ ms}$) (rechts).

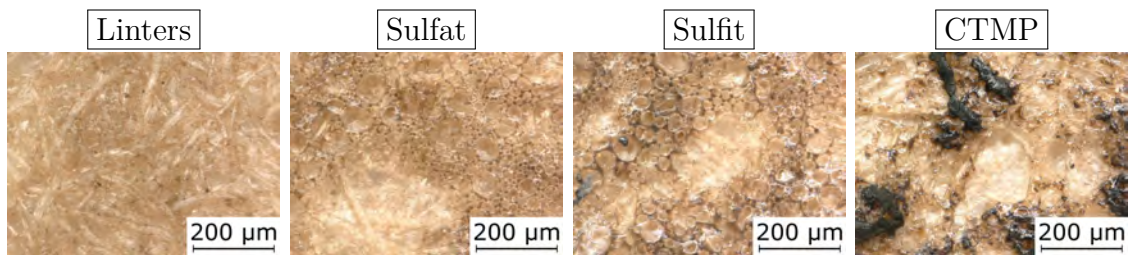


Abbildung 5.2.: Substrate nach Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $1,02 \text{ J/cm}^2$ ($P = 38 \text{ W}$, $t_P = 30 \text{ ms}$).

Tabelle 5.1.: Schwellfluenzen des Bräunungs- und des Abtragsregimes.

Papier	$H_{\text{thr,Br.}} / \text{J/cm}^2$	$H_{\text{thr,Abtr.}} / \text{J/cm}^2$
Linters	$0,62 \pm 0,10$	$1,03 \pm 0,11$
Sulfat	$0,50 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,04$
Sulfit	$0,40 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,12$
CTMP	$0,38 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$

In Abbildung 5.3 ist der quadrierte Bräunungs- bzw. Abtragsdurchmesser halblogarithmisch über der Spitzenfluenz exemplarisch für das Sulfit-Substrat aufgetragen. Deutlich wird, dass zwei fluenzabhängige Regime existieren. Beim Linters- und beim Sulfat-Substrat, sowie beim Abtragsregime des Sulfit-Substrates liegt die Grenze der Fluenzregime bei rund $8,2 \text{ J/cm}^2$. Beim CTMP- sowie beim Bräunungsregime des

Sulfit-Substrates liegt die Grenze zwischen 4,6 und 5,0 J/cm². Ein ähnliches Verhalten wird auch beim Abtrag von Metallen beobachtet [76, 77]. Der Grund für den Übergang vom unteren zum oberen Fluenzregime stellt hier ein Überschreiten der optischen durch die thermische Eindringtiefe dar.

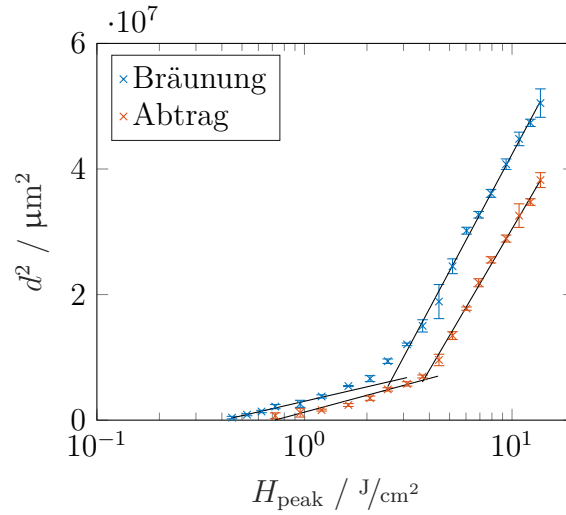


Abbildung 5.3.: Quadrierter Effektdurchmesser in Abhängigkeit der Spitzenfluenz für die Bestrahlung von Papier am Beispiel eines Sulfit-Substrates.

5.1.2. Spektroskopische Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Erkenntnisse der spektroskopischen Untersuchungen der laserbestrahlten Proben präsentiert. Die Substrate wurden dabei einerseits direkt nach der Bestrahlung und andererseits nach einer Extraktion von wasserlöslichen Pyrolyseprodukten untersucht. Anhand des Linters-Substrates wird zuerst exemplarisch die Veränderung des Spektrums beschrieben. Anschließend wird auf eventuelle Unterschiede zwischen den Substraten eingegangen. Schlussendlich wird die Abhängigkeit des Kristallinitätsindex sowie zweier Peaks von der Laserfluenz beschrieben.

In Abbildung 5.4 sind Spektren des bestrahlten Linters-Substrates in Abhängigkeit der Laserfluenz im für die Umwandlung in Cellulose II aussagekräftigen Wellenzahlbereich dargestellt. Die Spektren ohne wässrige Extraktion (links) weisen mit zunehmender Fluenz eine Abnahme der Peakintensitäten insbesondere zwischen 1030 cm^{-1} und 1161 cm^{-1} auf. Die Abnahme wird ab einer Fluenz von $2,1\text{ J/cm}^2$ deutlich, was auf das Überschreiten der Schwellfluenz für Abtrag ($1,03\text{ J/cm}^2$) zurückzuführen ist. Bei geringeren Fluenzen im Bereich der Bräunung sind geringfügige Veränderungen im Spektrum zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass die Veränderung des Spektrums Folge des Vorhandenseins schmelzförmiger Zustände ist. Die Abnahme der Peakintensitäten deutet auf eine Umwandlung in Cellulose II oder amorphe Cellulose hin (vergleiche Unterabschnitt 3.3.3). Nach der Extraktion aller wasserlöslicher Pyrolyseprodukte sind die Banden zwischen 1030 cm^{-1} und 1161 cm^{-1} hingegen wieder zu erkennen. Die Substanzen, welche das Spektrum in Richtung Cellulose II-Spektrum verändert haben sind somit wasserlöslich und daher keine Cellulose. Die weiterhin schwach bleibende Bande bei 1109 cm^{-1} kann auf nicht-wasserlösliche Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden. Ein ähnliches Spektrum wie bei Cellulose II wird durch diese Moleküle erreicht, da sie einen ähnlichen Grundaufbau wie Cellulose und somit ähnliche Schwingungsfrequenzen besitzen (vergleiche Unterabschnitt 3.6.3). Da sie jedoch ungeordnet vorliegen und durchschnittlichen einen geringeren Polymerisationsgrad besitzen ist eine Verringerung der räumlich getrennten Peaks wie bei amorpher Cellulose zu beobachten.

Außerhalb des beschriebenen Bereiches sind nur geringfügige Veränderungen in den Spektren festzustellen (siehe Anhang: Abbildung A.1 und A.2). Die Verbreiterung des OH-Streckschwingungspeaks (rund 3330 cm^{-1}) mit steigender Fluenz kann auf die Zunahme der Anzahl verschiedener organischer Verbindungen und deren Bindungsenergien zurückgeführt werden. Die Entstehung von neuen Banden bei hohen Fluenzen nach der Extraktion könnte auf ein verändertes Wasserstoffbrückennetzwerk hindeuten. Eine Interpretation ist hier jedoch allgemein schwierig.

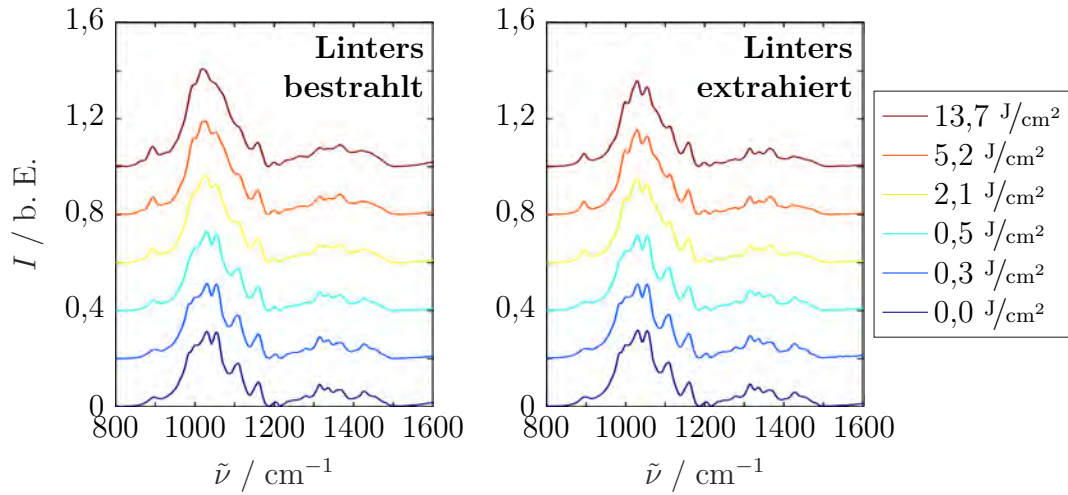


Abbildung 5.4.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für bestrahlte (links) sowie bestrahlte und wässrig extrahierte (rechts) Linters-Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.

Das Sulfat-, das Sulfit- sowie das CTMP-Substrat weisen im Wellenzahlbereich von 800 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} ähnliche Veränderungen auf. Die Intensitäten einiger Peaks werden verringert, wobei die größte Änderung erneut zwischen $0,5\text{ J/cm}^2$ und $2,1\text{ J/cm}^2$ stattfindet. In diesem Bereich liegen die Abtragsschwellfluenzen des Sulfat- ($0,85\text{ J/cm}^2$) und des Sulfit-Substrates ($0,69\text{ J/cm}^2$). Das CTMP-Substrat weist bereits bei einer Fluenz von $0,5\text{ J/cm}^2$ eine größere Änderung der Peaks bei 1055 cm^{-1} und 1109 cm^{-1} auf, was im Einklang mit der Abtragsschwellfluenz von $0,47\text{ J/cm}^2$ steht. Nach der wässrigen Extraktion wird erneut ein Großteil der Banden beobachtet.

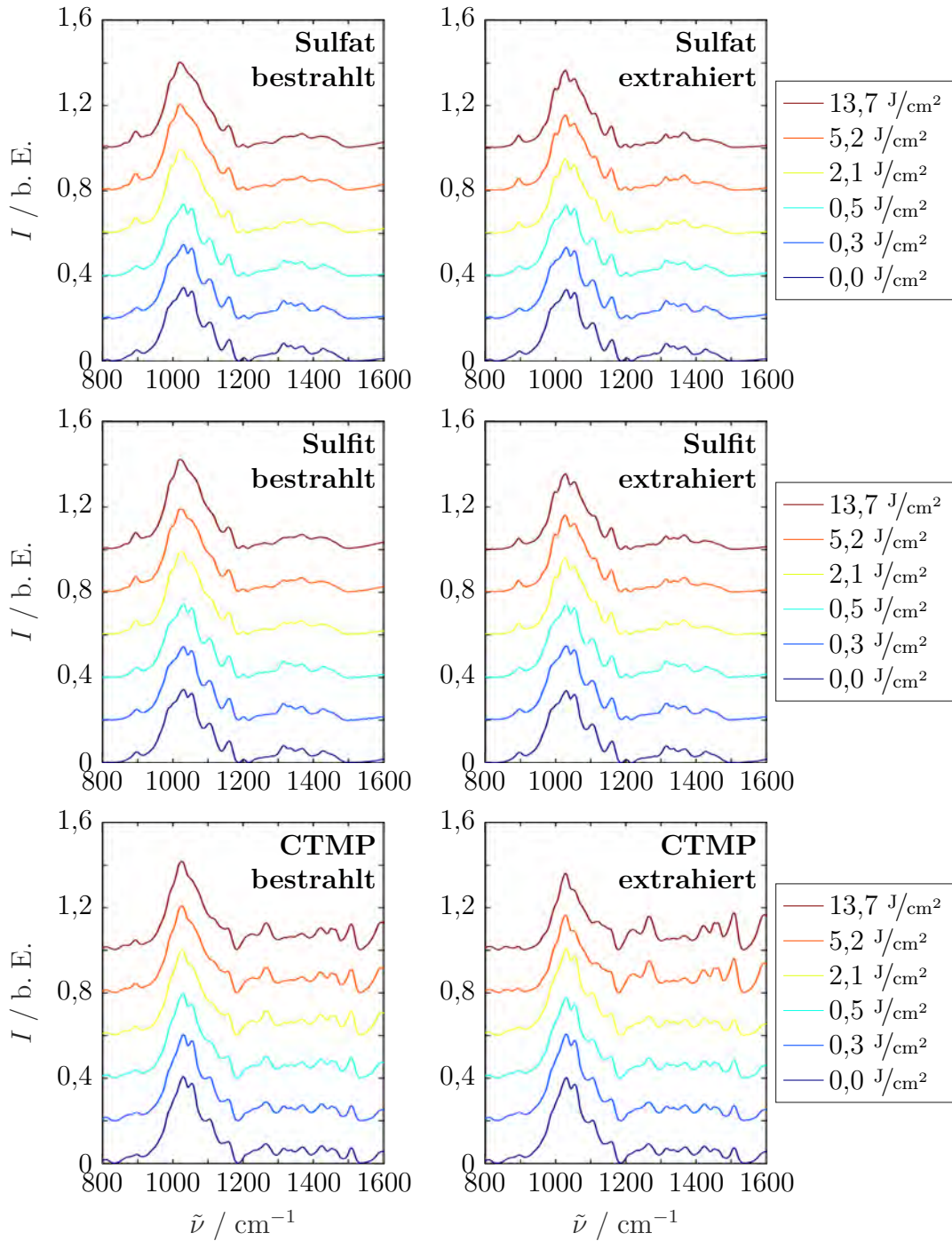


Abbildung 5.5.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für bestrahlte (links) sowie bestrahlte und wässrig extrahierte (rechts) Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.

Das Verhältnis des Anteils amorpher zu kristalliner Cellulose kann mittels des totalen Kristallinitätsindex erfasst werden (vergleiche Unterabschnitt 3.3.4). In Abbildung 5.6 sind die Kristallinitätsindizes der verschiedenen Papier-Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz dargestellt. Darin sind Kreuze ausschließlich bestrahlten und Kreise bestrahlten und anschließend wässrig extrahierten Proben zuzuordnen. Die Geraden sind abschnittsweise polynomische Regressionen ersten Grades und dienen der Übersichtlichkeit sowie der Verdeutlichung des generellen Verlaufs. Gestrichelte Linien folgen den Messwerten der extrahierten Proben und durchgezogene Linien denen der ausschließlich bestrahlten. Die vertikalen Linien zwischen 0 J/cm^2 und 2 J/cm^2 stellen die Schwellfluens des Abtragsregimes des jeweiligen Substrates dar.

Die Kristallinitätsindizes der Proben vor der wässrigen Extraktion weisen bei Fluens unterhalb der Abtragsschwellfluens einen Abfall mit zunehmender Leistungsdichte auf. Da in diesem Fluensbereich noch keine schmelzförmigen Zustände existieren ist die Abnahme von KI_{tot} auf die chemischen Umwandlungsreaktionen zurückzuführen, welche auch für eine Bräunung verantwortlich sind. Eine beginnende Kettenspaltung kann ebenso wie eine Abspaltung von Hydroxylgruppen für die Umordnung der kristallinen Teilbereiche angenommen werden. Oberhalb der Schwellfluens flacht der Verlauf ab und der Kristallinitätsindex bleibt unverändert. Der Übergang zwischen beiden Bereichen wird insbesondere bei Sulfat, Sulfit und CTMP deutlich. Linters weist oberhalb der Schwellfluens die geringste Veränderung ausgehend von der unbestrahlten Probe und CTMP durchgehend die größte auf. Eine starke Abnahme scheint mit dem Grad der Verunreinigung durch Hemicellulose und anorganische Verbindungen (bei Sulfat und Sulfit) bzw. durch Lignin (bei CTMP) zu korrelieren. Bei der Bestrahlung von Linters wurden stets weniger erstarrte Pyrolyseprodukte beobachtet. Diese können ebenfalls aufgrund einer fehlenden Ordnung für eine Abnahme des Kristallinitätsindex verantwortlich sein.

Nach der Extraktion aller wasserlöslicher Substanzen wurden die Messungen wiederholt. Der Kristallinitätsindex bei geringen Fluens ($H < H_{\text{thr, Abtr.}}$) weist größere Schwankungen um die Werte ohne Extraktion auf. Dies deutet daraufhin, dass in diesem Fluensbereich keine wasserlöslichen Produkte erzeugt werden. Oberhalb der Schwellfluens ist, mit Ausnahme von CTMP, erneut eine Stagnation zu beobachten. KI_{tot} liegt hier jedoch in der Regel über den Werten des unbestrahlten Substrates. Eine Zunahme des kristallinen Materialanteils wird angedeutet. Zur Erklärung wird die Beobachtung herangezogen, dass die Papiere Sulfat, Sulfit und CTMP nach einer wässrigen Extraktion selbst ohne Bestrahlung einen höheren Kristallinitätsindex aufweisen als zuvor. Im Material sind somit wasserlösliche Verbindungen

dungen enthalten, die KI_{tot} verringern. Infolge einer Laserbestrahlung könnten diese Substanzen verdampfen oder zwischen anderen Pyrolyseprodukten gebunden werden und wären somit leichter extrahierbar. Eine Reinigung der Cellulose von amorphen Zusätzen ist die Folge. Diese Erklärung ist jedoch nur für Sulfat und Sulfit gültig.

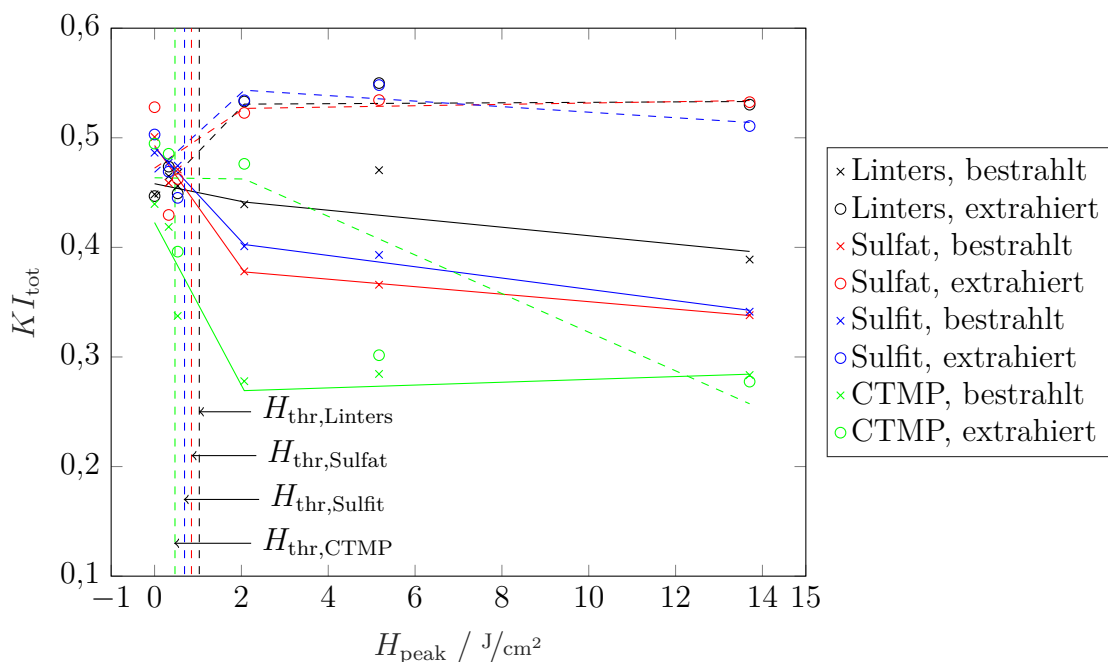


Abbildung 5.6.: Totaler Kristallinitätsindex der bestrahlten sowie bestrahlten und wässrig extrahierten Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz (Bestimmung entsprechend Unterabschnitt 3.3.4).

In Abbildung 5.7 sind die maximalen Intensitäten des OH-Streckschwingungspeaks bei rund 3330 cm^{-1} sowie des OHO-Biegeschwingungspeaks bei rund 1645 cm^{-1} in Abhängigkeit der Laserfluenz dargestellt (siehe Anhang: Abbildung A.1 und A.2). Die OH-Streckschwingung wurde ausgewählt, da sie durch die direkte Nachbarschaft zur Wasserstoffbrückenbindung Änderungen dieser reflektiert. In dieser Bande sind jedoch nicht nur Schwingungen der Cellulose enthalten, sondern auch von adsorbiertem Wasser im Papierverbund. Daher wird zur Verifizierung die Intensität des OHO-Biegeschwingungspeak von adsorbierten Wassermolekülen verwendet. Beim CTMP-Substrat ist keine eindeutige Identifizierung dieser Bande möglich, da sie von Schwingungen der Lignin-Moleküle überlagert wird.

Vor der wässrigen Extraktion ist oberhalb der Abtragsschwelle ein Anstieg der Intensitäten der OH-Streckschwingung und der OHO-Biegeschwingung festzustellen. Ein gemeinsamer Anstieg spricht für adsorbiertes Wasser als Ursache der Intensitätserhöhung. Dies korreliert mit dem verringerten Kristallinitätsindex, da Wassermoleküle aus der Umgebungsluft hauptsächlich in den amorphen Teilbe-

reichen adsorbiert werden. Da der Anstieg der amorphen Phase im Bereich der Schwellfluenzen, zwischen $0,5 \text{ J/cm}^2$ und $2,1 \text{ J/cm}^2$ abnimmt, ist auch hier eine Anstiegsänderung festzustellen. Auffällig ist weiterhin, dass die Intensität des OH-Streckschwingungspeaks zuerst abfällt und ab $2,1 \text{ J/cm}^2$ erneut ansteigt. Die Intensität des OHO-Biegeschwingungspeak hingegen steigt durchgehend an, hier ist ab $2,1 \text{ J/cm}^2$ ausschließlich eine Verringerung des Anstiegs festzustellen.

Nach der wässrigen Extraktion ist ein inverses Verhalten bemerkbar. Insbesondere die Amplitude des OH-Streckschwingungspeak wird im Vergleich zur unbestrahlten Probe mit zunehmender Fluenz kleiner. Mit Überschreiten der Schwellfluenz tritt eine nahezu gleichbleibende Intensität ein. Beim OHO-Biegeschwingungspeak ist die Änderung deutlich geringer ausgeprägt und kann auch als Messwert-schwankung interpretiert werden. Das heißt, dass die Wasseraufnahme nach der Extraktion bei Bestrahlung mit Fluenzen oberhalb und unterhalb der Abtragsschwelle ähnlich ist. Die stark verringerte Intensität der OH-Streckschwingung deutet somit auf eine Veränderung der OH-Bindung oder -Bindungsumgebung hin.

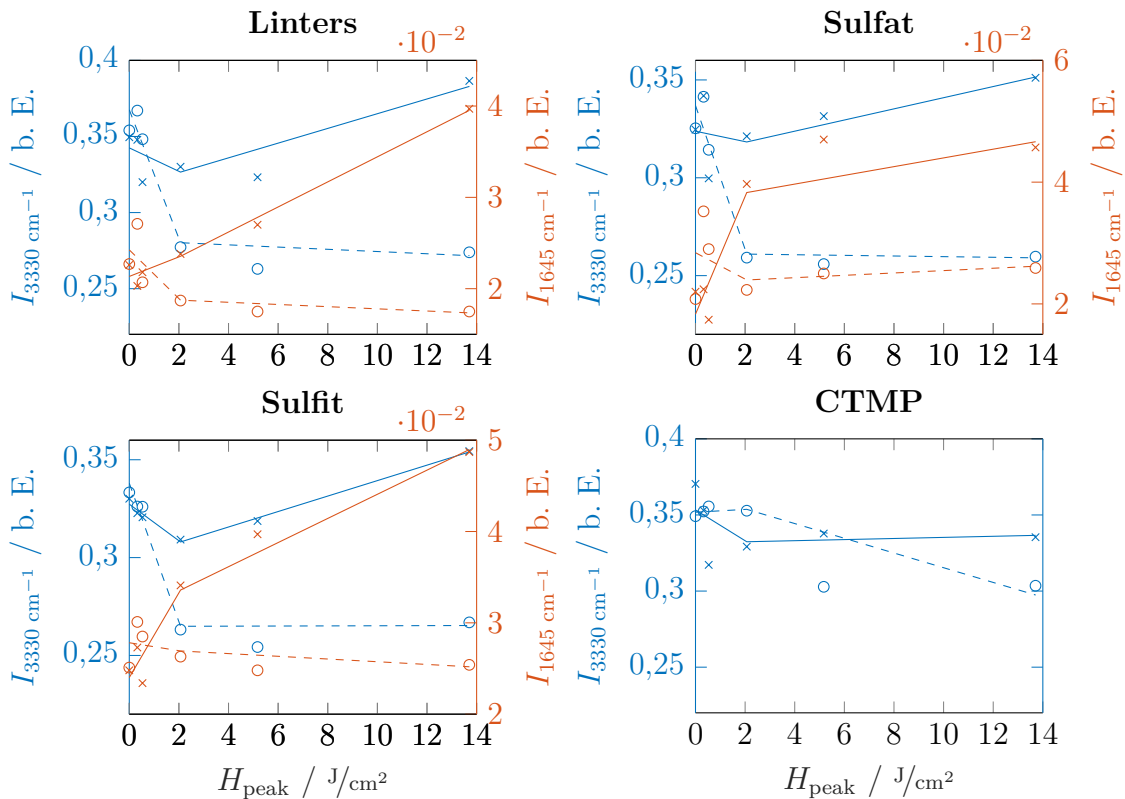


Abbildung 5.7.: Spitzenintensitäten des OH-Streckschwingungspeaks ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und des OHO-Biegeschwingungspeaks ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) vor (Kreuze und durchgezogene Linien) und nach (Kreise und gestrichelte Linien) einer wässrigen Extraktion in Abhängigkeit der Laserfluenz.

5.1.3. Kurzzeitschmelze und Blitzpyrolyse

Allgemeine Beschreibung

Die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Papier und der folgenden Prozesse wird im Folgenden mit einer Hochgeschwindigkeitskamera dokumentiert und beschrieben. Die generelle Diskussion wird anhand der Bestrahlung eines Linters-Substrates bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$ ($H > H_{\text{thr, Abtr.}}$) vorgenommen, da dies das reinste Papier mit dem geringsten Anteil an Zusätzen darstellt. Auf individuelle Besonderheiten der verschiedenen Papier-Substrate sowie den Einfluss der Umgebungsbedingungen wird im Folgenden eingegangen. Die pyrolytische Zersetzung wurde aufgrund objektiver visueller Merkmale in vier Zeitbereiche eingeteilt, welche im Folgenden beschrieben werden.

Zeitbereich 1: Als Beginn des ersten Zeitabschnitts und somit als Startzeitpunkt wurde der Zeitschritt gewählt, in welchem das erste Mal eine Veränderung des betrachteten Bildausschnittes festzustellen war (siehe Abbildung 5.9 „+0.00 ms“). In den folgenden Millisekunden findet eine leichte Bewegung in den Fasern statt. Um diese Bewegung besser darzustellen wurde die Differenz der Grauwerte von jedem Bild und dem Darauffolgenden gebildet. Helle Pixel stehen somit für eine große Grauwertänderung im Zeitschritt. Anschließend wurden die Differenzbilder auf einen Streifen mit einer Höhe von 10 Pixeln reduziert und um 90° gedreht. Die Aneinanderreihung dieser ergibt die Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Differenzbilder (siehe Abbildung 5.8). Die Bewegung breitet sich vom Zentrum der Bestrahlung aus und ab ca. 4 ms findet eine weitere, stärkere Grauwertänderung im Zentrum statt. Dies stellt das Einsetzen des schmelzförmigen Zustandes dar. Die Faserbewegung ist weiterhin die einzige beobachtbare Veränderung bei der Bestrahlung mit Fluenzen im Bräunungsregime ($H_{\text{thr, Br.}} < H < H_{\text{thr, Abtr.}}$). Da sie auch bei der Bestrahlung von Papier mit verringertem Feuchtegehalt (siehe Unterabschnitt 5.1.4) auftritt, ist das Heizen und die Verdunstung von adsorbiertem Wasser nur eine mögliche Erklärung. Ebenso kann hier die beginnende Zersetzung der Cellulose in den amorphen Faserbereichen sowie eventuell die Entladung von inneren Spannungen zu sehen sein.

Zeitbereich 2: Für $H > H_{\text{thr, Abtr.}}$ beginnt nach einigen Millisekunden der zweite Abschnitt (siehe Abbildung 5.9 „+7.84 ms“). Die Ausbildung eines schmelzförmigen Aggregatzustandes beginnt aufgrund der hohen Fluenzen im Zentrum der Strahlung und breitet sich nach außen aus (siehe Abbildung 5.9 „+9.12 ms“ und „+12.00 ms“), bis ein gleichbleibender Durchmesser erreicht ist (siehe Abbildung 5.9 „+24.80 ms“). Das gleichzeitige Vorhandensein flüssiger und gasförmiger Substanzen und die schlagartige Expansion Letzterer resultiert in einem hochdynamischen Brodeln, auch reaktives Sieden genannt, während der Bestrahlungsdauer. Weiterhin

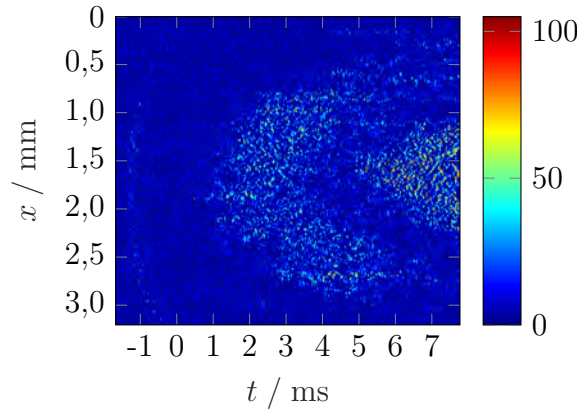


Abbildung 5.8.: Zeitliche Entwicklung der Differenzbilder zur Verdeutlichung der Faserbewegung im Zeitbereich vor dem Schmelzausbruch.

werden die flüssigen Produkte vollständig von gasförmigen durchsetzt, wodurch sich eine Art Schaum aus einer Vielzahl von Bläschen bildet. Der Abtrag von Materie findet entsprechend dem Broido-Shafizadeh-Modell durch die Umwandlung in den flüssigen Zustand und anschließend in flüchtige gasförmige Produkte statt. Zusätzlich kann es, vor allem bei höheren Fluenzen, zum Auswurf von größeren schmelzförmigen Partikeln kommen. Für die Dauer des Laserpulses findet eine ständige Energiezufuhr und somit Umwandlung bzw. Abtrag statt.

Zeitbereich 3: Mit Beendigung der Bestrahlung (siehe Abbildung 5.9 „+29.36 ms“) beginnt der dritte Schritt der Zersetzung, welcher im Folgenden als Hauptlebensdauer der flüssigen Substanzen nach einmaliger Energiezufuhr bezeichnet wird. Ohne die Energiezufuhr der Laserstrahlung nimmt die Umwandlung in gasförmige Produkte ab und der Zerfall der schaumartigen Ansammlungen beginnt (siehe Abbildung 5.9 „+38.72 ms“ und „+43.12 ms“). Hierbei schließen sich zunehmend kleinere Blasen zu größeren zusammen, welche ab einer kritischen Größe platzen bzw. zusammenfallen.

Zeitbereich 4: Nachdem die größeren Blasenbereiche zerfallen sind beginnt der vierte und letzte Abschnitt, welcher im Folgenden als Nebenlebensdauer der flüssigen Substanzen nach einmaliger Energiezufuhr bezeichnet wird. In dieser Phase, die einige 10 ms andauern kann, ist die Zersetzung größtenteils abgeschlossen. Im bestrahlten Bereich kann jedoch noch eine gewisse Bewegung beobachtet werden, die vermutlich auf Erstarrungsprozesse der flüssigen Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 5.9 „+53.28 ms“ und „+120.00 ms“).

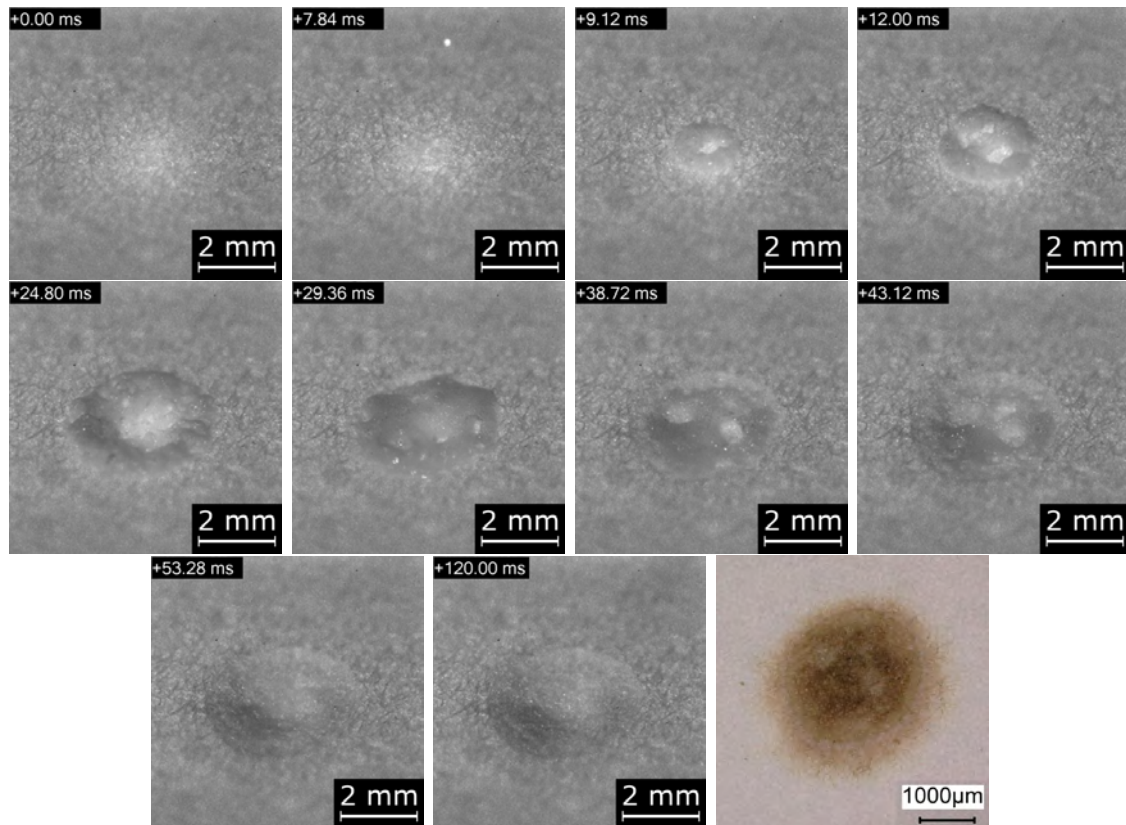


Abbildung 5.9.: Blitzpyrolyse eines Linters-Substrates bei der Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 30 \text{ ms}$).

Vergleich der Papier-Substrate

Die Zersetzung des Sulfat-Substrates (siehe Abbildung 5.10 oben) ähnelt stark der des Linters-Substrates. Der Abtragsbereich tritt jedoch deutlicher hervor und mehr dunkle Zersetzungsprodukte sammeln sich im Zentrum an. Dies wird auf den hohen Hemicelluloseanteil (gekennzeichnet durch S5 und S18) zurückgeführt.

Beim Sulfit-Substrat (siehe Abbildung 5.10 Mitte) kann sowohl während des Pulses als auch danach eine stärkere Schwärzung beobachtet werden. Als ausschlaggebende Eigenschaft wird hier der hohe Anteil an Carbonylgruppen gesehen. Diese besitzen ein resonantes Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich der CO-Laserstrahlung [78] was zur Erhöhung der eingekoppelten Energie führt. Weiterhin sorgen die Carbonylgruppen für eine Alterung des Papiers durch Kettenspaltung. Vorstellbar ist, dass dies auch die Zersetzungsreaktionen in kohlenstoffhaltige Verbindungen beschleunigt. Aufgrund der geringeren Dicke im Vergleich zum Linters reicht beim Sulfit die Fluenz im Zentrum aus um das Papier vollständig abzutragen.

Den größten Unterschied zu den anderen Papieren weist das CTMP-Substrat auf (siehe Abbildung 5.10 unten). Während der Bestrahlung findet kein aggressi-

ves Sieden statt, sondern eine Bräunung mit leichter Blasenbildung, was auf den vergleichsweise sehr hohen Ligninanteil (30,2 %) zurückzuführen ist. Im Gegensatz zur schlagartigen Zersetzung der Cellulose und Hemicellulose weist Lignin eine sehr gleichmäßige Masseabnahme mit steigender Temperatur auf [62]. Die bei der allmählichen Zersetzung entstehenden niedrigviskosen Pyrolyseprodukte könnten das aggressive Sieden der Cellulose behindern bzw. gasförmige Produkte binden. Weiterhin entstehen Ansammlungen stark konzentrierter, kohlenstoffhaltiger Verbindungen. Auch hier ist das Lignin die Ursache, da der prozentuale Anteil nicht weiter zersetzbarer Verbindungen beim Lignin deutlich dem Anteil bei der Cellulose und Hemicellulose überwiegt. Der vollständige Abtrag im Zentrum kann weniger auf die Dicke und mehr auf den fehlenden Wärmeabtransport durch kaum stattfindendes reaktives Sieden zurückgeführt werden.

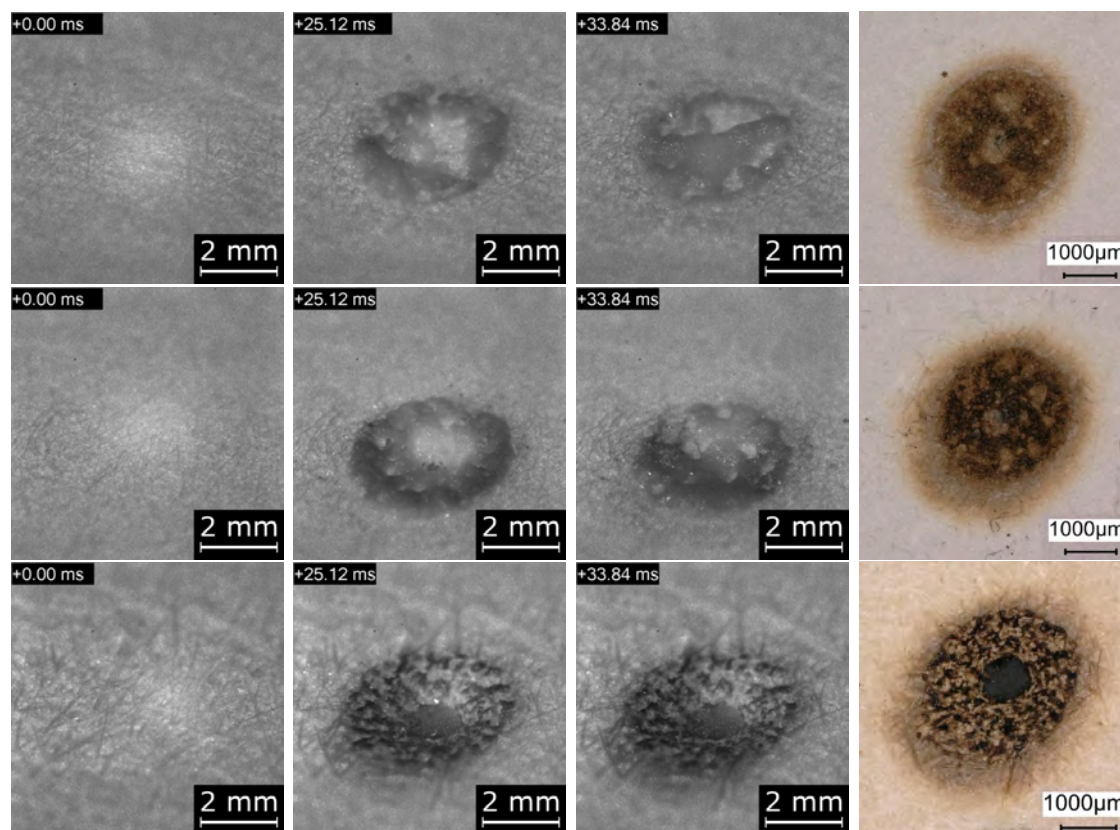


Abbildung 5.10.: Blitzpyrolyse eines Sulfat- (oben), eines Sulfit- (Mitte) und eines CTMP-Substrates (unten) bei der Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 30 \text{ ms}$).

Die Bestrahlung sämtlicher Papier-Substrate bei fünf Fluenzen mit Einzelpulsen wurde erneut mit der Hochgeschwindigkeitskamera dokumentiert. Anhand der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Merkmale wurde die Blitzpyrolyse jeweils in vier Zeitbereiche unterteilt. Die Bestimmung der Dauern der Zeitbereiche erfolgte

aufgrund des hohen Messaufwandes pro Papier und Fluenz an einer Aufnahme.

In Abbildung 5.11 ist die Fluenzabhängigkeit der Dauern der Zeitabschnitte der Blitzpyrolyse (Kreuze) sowie zur besseren Differenzierbarkeit eine polynomische Regression 2. Ordnung (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Dauern der Zeitbereiche 3 und 4 konnten für das CTMP-Substrat nicht bestimmt werden, da dieses bei der Zersetzung kein reaktives Sieden aufweist. Der erste Zeitbereich beschreibt den Zeitraum von $t = 0$ bis zur ersten Bildung der Schmelze. Der Abfall mit zunehmender Fluenz ist darauf zurückzuführen, dass die Laserstrahlung erst nach einer gewissen Zeit bis auf die zur Zersetzung benötigte Intensität ansteigt. Bei höheren Pulsenergien ist diese steigende Flanke des Pulses steiler und die Zersetzungintensität wird schneller erreicht. Unterschiede zwischen den Papieren sind nicht zu beobachten.

Die Hauptlebensdauer (Zeitbereich 3) beschreibt den Zeitraum ab dem Ende der Bestrahlung bis zum Zerfall des Großteils der flüssigen Substanzen. Die Abnahme mit zunehmender Fluenz wird auf die erhöhte eingebrachte Energiemenge zurückgeführt. Bei höheren Fluenzen und somit mehr Energie im System nach der Laserbestrahlung kann die Materie schneller über den flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand erhitzt werden. Somit ist der letzte Schritt der Zersetzung schneller abgeschlossen. Die Fluenzabhängigkeit ist beim Sulfat-Substrat am stärksten (von 43 ms auf 19 ms) und beim Linters-Substrat kaum ausgeprägt (von 28 ms auf 25 ms). Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Zersetzung von Cellulose eine geringere Fluenzabhängigkeit als die Zersetzung von Hemicellulosen und anderen Zusatzstoffen aufweist, da der S18-Anteil von Linters über Sulfit zu Sulfat zunimmt.

Für diese Erklärung spricht ebenfalls, dass die Dauer des vierten Zeitbereichs (Nebenlebensdauer) eine ähnliche, jedoch inverse Abhängigkeit aufweist. Beim Linters-Substrat bleibt sie mit steigender Fluenz nahezu gleich (von 43 ms auf 52 ms) und beim Sulfat- bzw. Sulfit-Substrat steigt sie erheblich (von 23 ms auf 51 ms bzw. von 19 ms auf 46 ms). Der Anstieg mit zunehmender Fluenz kann ebenfalls auf die erhöhte Energiemenge im Material zurückgeführt werden. Bei höheren Fluenzen verbleibt nach dem Sieden mehr Restwärme im Material und mehr Zeit wird benötigt um die letzten Umwandlungsreaktionen abzuschließen und die Wärme zu verteilen.

Der Abfall der Dauer des dritten Abschnitts (Hauptlebensdauer) und der Anstieg der Dauer des vierten Abschnitts (Nebenlebensdauer) mit zunehmender Fluenz kompensieren sich größtenteils, wodurch die Summe der Dauern des dritten und vierten Abschnitts (Gesamtlebensdauer der flüssigen Substanzen nach einmaliger Energiezufuhr) bei Linters-, Sulfat- und CTMP-Substrat rund gleich bleibt. Ausschließlich beim Sulfit-Substrat ist ein größerer Anstieg zu verzeichnen (von 51 ms

auf 69 ms). Dabei weist das Linters-Substrat durchgehend die größte und das CTMP-Substrat durchgehend die geringste Gesamtlebensdauer auf. Dies kann erneut durch die Reinheit des Linters-Substrats und die verstärkte Absorption des Lignins im CTMP- und der Hemicellulose im Sulfat- bzw. Sulfit-Substrat erklärt werden, da somit weniger Energie für die Zersetzung der Cellulose zur Verfügung steht.

Bezüglich der Eignung für einen Fügeprozess auf Basis der Zersetzungsprodukte kann somit festgestellt werden, dass alle Papiere bis auf Sulfit gewisse vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Das Linters-Substrat zeichnet sich durch die größte Neben- sowie Gesamtlebensdauer der flüssigen Substanzen nach einmaliger Energiezufuhr bei hohen Fluenzen aus. Die maximale Hauptlebensdauer von 43 ms besitzt das Sulfat-Substrat bei geringen Fluenzen. Das CTMP-Substrat wird zwar in der Regel am schnellsten zersetzt jedoch könnte die langsame Pyrolyse des Lignins einen Fügeprozess ermöglichen. In jedem Fall muss für eine Verbindung die endgültige Zersetzung in gasförmige Substanzen unterbunden und ein Erstarren der flüssigen Komponenten ermöglicht werden.

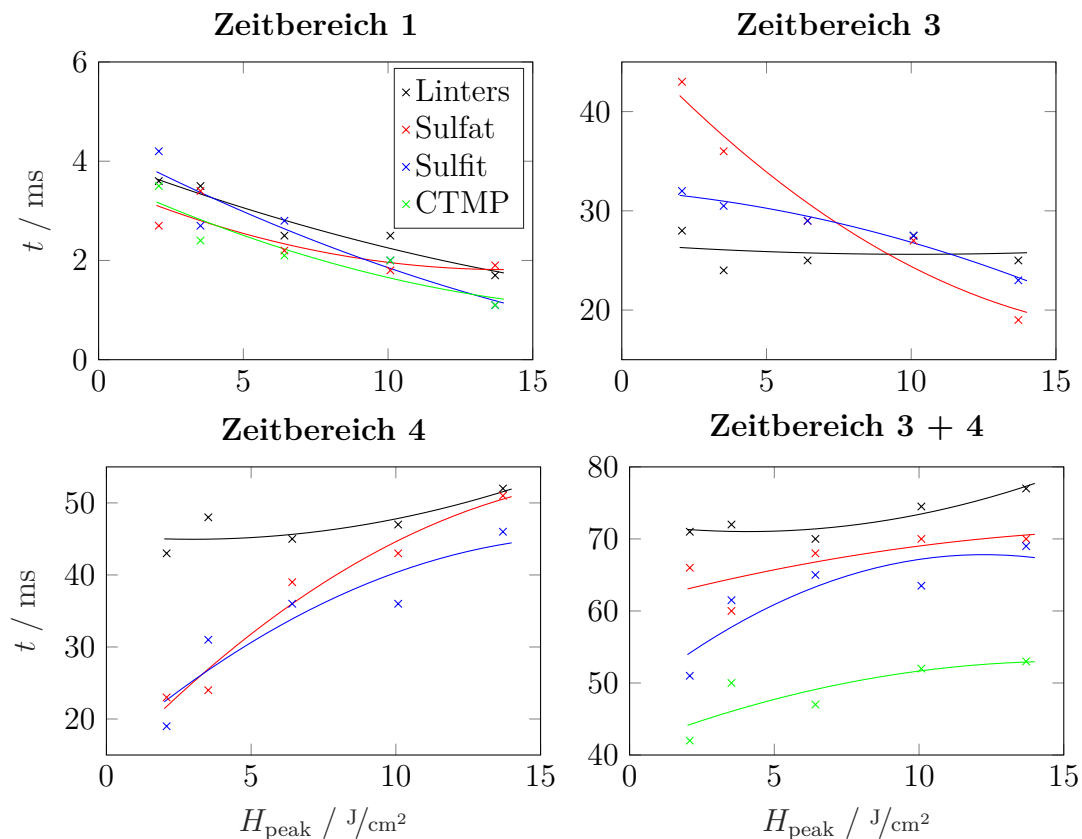


Abbildung 5.11.: Fluenzabhängigkeit der Dauern der verschiedenen Zeitbereiche der laserinduzierten Pyrolyse. Zeitbereich 1: $t = 0$ bis Schmelzausbruch, Zeitbereich 3: Hauptlebensdauer, Zeitbereich 4: Nebenlebensdauer, Zeitbereich 3 + 4: Gesamtlebensdauer.

Pyrolyse einer einzelnen Cellulosefaser

Die Zersetzung einer einzelnen Cellulosefaser ist für das Verständnis der Pyrolyseprozesse auf mikroskopischer Ebene von Interesse. Als Demonstratormaterial wird eine Linters-Faser aufgrund des hohen Celluloseanteils gewählt. Diese ist in einer Edelstahlpinzette eingespannt und wird zeitlich begrenzt Laserstrahlung ausgesetzt.

Zu Beginn der Bestrahlung findet ein Heizen ohne chemische Zersetzung statt. Innerhalb der ersten Millisekunden entsteht eine Bewegung der Faser durch einzelne chemische Umwandlungsprozesse (siehe Abbildung 5.12 „+9.36 ms“). Nach einer gewissen Zeit des Heizens entsteht in der Regel an einem Ort der Faser eine Ansammlung flüssiger Zersetzungsprodukte (siehe Abbildung 5.12 „+18.08 ms“). Diese bildet aufgrund der Oberflächenspannung eine kugelförmige Geometrie aus. Bei höheren Leistungen entsteht die Ansammlung flüssiger Produkte auch an mehreren Positionen. Die Lage der Ausbruchpositionen wird vermutlich von einer Kombination aus der wirkenden Fluenz der Laserstrahlung sowie von Unregelmäßigkeiten in der Faser beeinflusst. Wird beispielsweise ein Faserabschnitt mit überdurchschnittlich hoher Dichte an Ligninpartikeln Laserstrahlung bei einer hohen Fluenz ausgesetzt, so ist ein Ausbruch an dieser Position wahrscheinlicher. Im weiteren Verlauf (siehe Abbildung 5.12 „+19.44 ms“ bis „+54.24 ms“) nimmt das Volumen des schmelzförmigen Materials zu, indem weitere Teile der Faser verflüssigt werden. Solange das Volumen noch gering ist, wird die Faser beidseitig des flüssigen Bereiches zersetzt und in diesen integriert. Im vorliegenden Beispiel wird die Aufnahme ab ca. 35 ms begrenzt, wodurch nur noch das Faserende auf der linken Seite eingezogen wird. Für dieses Verhalten können zwei Erklärungen herangezogen werden. Einerseits könnte die zur Halterung verwendete Metallpinzette eine kühlende Wirkung auf das rechte Faserende auswirken. Dies würde das Verflüssigen und die Zersetzung auf dieser Seite ab einem gewissen Abstand zwischen Pinzette und schmelzförmigem Bereich begrenzen. Andererseits kann dieses Verhalten auch mit der Trägheit der flüssigen Pyrolyseprodukte begründet werden. Zu Beginn der Zersetzung besitzt die schmelzartige Substanz eine geringe Masse, wodurch diese bereits durch geringe Kräfte in Richtung Pinzette bewegt werden kann. Ab einer gewissen Masse ist eine geringere Kraft erforderlich um das gesamte linke Faserende in Richtung der schmalartigen Ansammlung zu bewegen als die Ansammlung in Richtung Pinzette.

Während des Zersetzungsvorgangs ist nach wie vor die Umwandlung in gasförmige Produkte und der Auswurf von größeren flüssigen Partikeln zu verzeichnen (siehe Abbildung 5.12 „+23.04 ms“). Nach Beendigung der Bestrahlung wird die verbleibende Wärmeenergie durch chemische Umwandlungen verbraucht und die Reaktionszone erstarrt (siehe Abbildung 5.12 unten rechts).

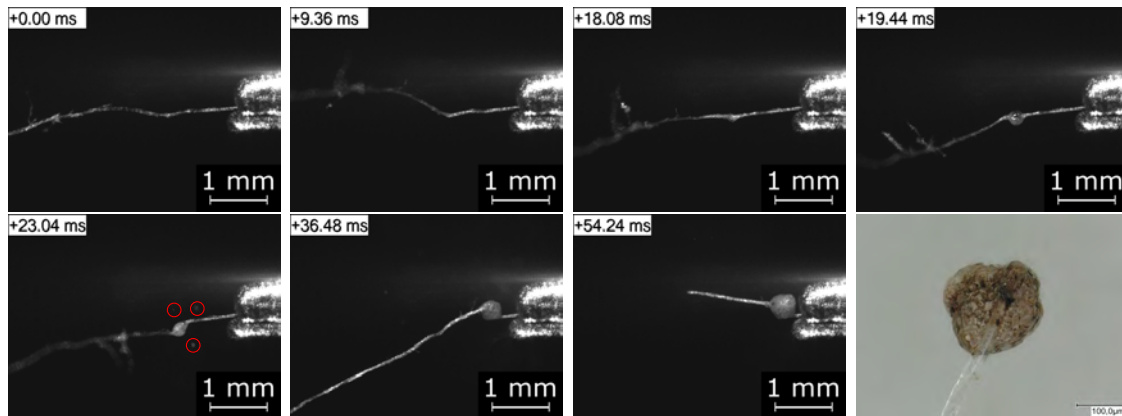


Abbildung 5.12.: Blitzpyrolyse einer Linters-Faser bei einer Spitzenfluenz von $4,38 \text{ J/cm}^2$ ($P = 81 \text{ W}$, $t_P = 60 \text{ ms}$).

Umwandlung von flüssigen Pyrolyseprodukten in gasförmige

Die Umwandlung von flüssigen Pyrolyseprodukten in gasförmige stellt bei fortdauernder Bestrahlung entsprechend des Broido-Shafizadeh-Modell den letzten Schritt der Zersetzung dar. Ein Masseverlust der bestrahlten Cellulose erfolgt durch die Extraktion gasförmiger Produkte oder den Auswurf von Droplets und Aerosolen im flüssigen Aggregatzustand. Der physikalische Ablauf der Umwandlung soll hier an einem ausgeworfenen schmelzförmigen Partikel aufgrund dessen räumlicher Isolation beschrieben werden (siehe Abbildung 5.13).

Zum Zeitpunkt „+10.80 ms“ hat das schmelzförmige Partikel den Bestrahlungsort bereits verlassen und besitzt ein Volumen von rund $0,026 \text{ mm}^3$. Zu diesem Zeitpunkt kann davon ausgegangen werden, dass dieses Volumen nahezu komplett aus flüssiger Materie besteht. In den folgenden 0,72 ms („+11.12 ms“ und „+11.52 ms“) erhöht sich das Volumen auf rund $0,04 \text{ mm}^3$, da das Heizen der Schmelze eine Umwandlung in gasförmige Produkte bedingt und diese sich in einer Blase ansammeln. Sobald der Druck im Inneren einen Grenzwert überschreitet platzt die Blase und das Volumen wird innerhalb von 0,16 ms schlagartig auf $0,02 \text{ mm}^3$ verringert („+11.60 ms“ und „+11.68 ms“). Das Volumen der rein flüssigen Bestandteile ist aufgrund der flüchtigen gasförmigen Produkte verringert. In den folgenden 1,76 ms („+12.00 ms“ und „+13.44 ms“) beginnt die Ansammlung von Gasen und die Volumenvergrößerung erneut. Zu einem Zeitpunkt von „+13.52 ms“ tritt erneut eine schlagartige Volumenverringern ein. Dieser Vorgang wiederholt sich bis das Partikel in stark kohlenstoffhaltige Substanzen zersetzt wurde oder, angetrieben durch ausgestoßene Gase, den Bestrahlungsbereich verlässt und erstarrt.

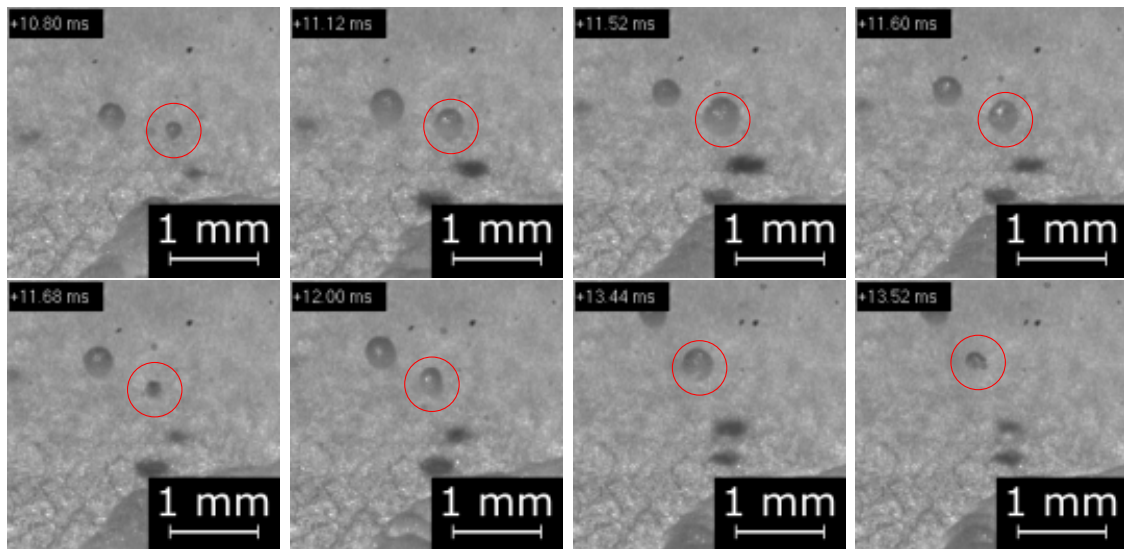


Abbildung 5.13.: Umwandlung von flüssigen Pyrolyseprodukten in gasförmige am Beispiel eines flüssigen Partikels.

5.1.4. Einfluss der Umgebungsbedingungen

Einfluss des Anteils an adsorbiertem Wasser

Ziel dieser Untersuchungen ist die Identifikation der gasförmigen Substanzen, welche während der Zersetzung für das intensive Sieden verantwortlich sind. Dies können einerseits organische Pyrolyseprodukte oder andererseits Wasserdampf sein. Daher wurde eine Linters-Substratprobe für zwei Tage in einem Exsikkator mit Silikatgranulat gelagert, resultierend in einer relativen Luftfeuchtigkeit von rund 4 % bei Raumtemperatur. Die Bestrahlung erfolgte bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$. Die Referenzprobe wurde in einem Raum bei einer Raumluftfeuchtigkeit von rund 35 % rel. LF gelagert.

Die Blitzpyrolyse verläuft bei beiden Proben grundsätzlich gleich, jedoch mit einigen geringfügigen Unterschieden (siehe Abbildung 5.14). Der Schmelzausbruch bei Raumluftfeuchtigkeit findet rund 2,3 ms später als bei verringerter Luftfeuchtigkeit statt bzw. ist der Zeitraum mit leichter Faserbewegung bei verringerter Luftfeuchtigkeit rund 2,3 ms kürzer (siehe Abbildung 5.14 „+5.52 ms“ ($\approx 4 \text{ \% rel. LF}$) und „+7.84 ms“ ($\approx 35 \text{ \% rel. LF}$)). Dies deutet auf ein Verdampfen von adsorbiertem Wasser noch vor den ersten chemischen Umwandlungsreaktionen hin und entspricht dem Temperatur-Zeit-Verhalten bei der Blitzpyrolyse, da die Zersetzungstemperatur der Cellulose über der Siedetemperatur von ungebundenem Wasser mit $100 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt.

Die Zersetzung der Cellulose während („+24.08 ms“ und „+24.80 ms“) und nach dem Laserpuls („+30.00 ms“ und „+29.36 ms“) ähnelt sich bei beiden Luft-

feuchtigkeiten stark, da zu diesem Zeitpunkt sämtliches Wasser bereits verdampft ist. Die Hauptlebensdauern der flüssigen Substanzen nach einmaliger Anregung betragen 19 ms ($\approx 4\%$ rel. LF) bzw. 18 ms ($\approx 35\%$ rel. LF) und die Nebenlebensdauern 52 ms bzw. 47 ms. Somit ist festzustellen, dass das aggressive Sieden durch die Expansion von gasförmigen Pyrolyseprodukten hervorgerufen wird und von aus der Luft adsorbiertem Wasser nahezu unabhängig ist. Die Unterschiede der Abtrags- (2,6 mm bei $\approx 4\%$ rel. LF, 2,4 mm bei $\approx 35\%$ rel. LF) bzw. Bräunungsdurchmesser (3,4 mm bei $\approx 4\%$ rel. LF, 3,2 mm bei $\approx 35\%$ rel. LF) sind vermutlich auf Pulsenergieschwankungen zurückzuführen.

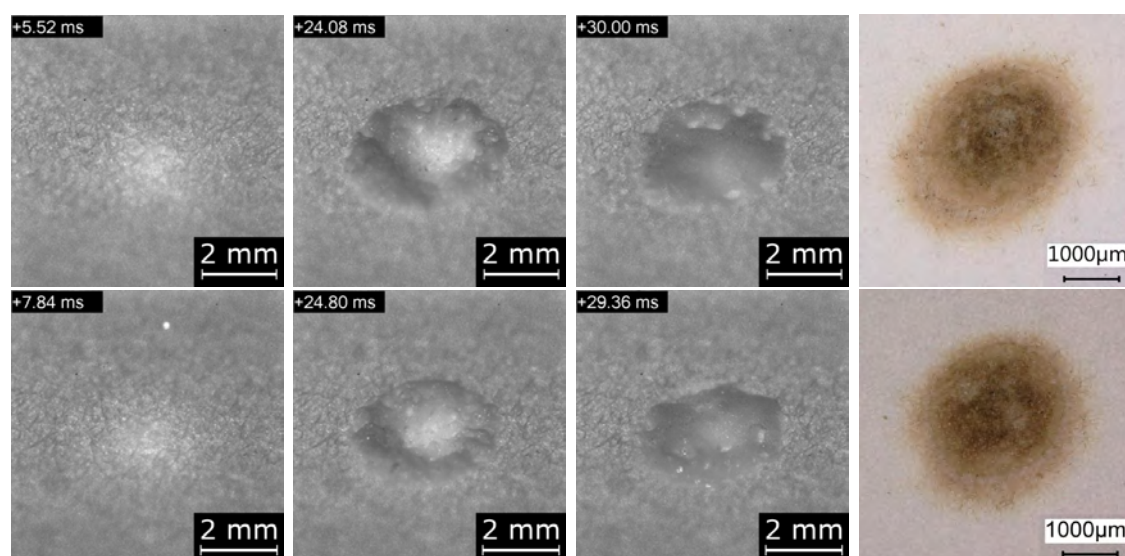


Abbildung 5.14.: Blitzpyrolyse bei rund 4 % rel. LF (oben) und bei rund 35 % rel. LF (unten) bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$.

Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre

Die Bestrahlung unter Stickstoffatmosphäre dient in der Regel der Vermeidung von Reaktionen mit Luftsauerstoff. Bei der Blitzpyrolyse hingegen sind Oxidationsreaktionen grundsätzlich kaum vorhanden. Sobald schmelzförmige Reaktionsprodukte entstehen werden diese durch den Stickstoffstrom aus dem Bestrahlungsgebiet entfernt (siehe Abbildung 5.15 „+11.36 ms“ und „+22.00 ms“). Dies führt in Kombination mit der kühlenden Wirkung des Gasstroms zu einem abrupten Abbruch der Reaktionen und zu einem Erstarren der flüssigen Produkte. Im Vergleich mit einer identischen Bestrahlung ohne Stickstoffzufuhr resultiert dies in einer erhöhten Ausbeute erstarrter Schmelzpartikel. Gleichzeitig findet jedoch ein verstärkter Abtrag des Papiers statt, da Schmelze kontinuierlich aus dem Bestrahlungsgebiet entfernt wird und somit neue Fasern umgewandelt werden können.

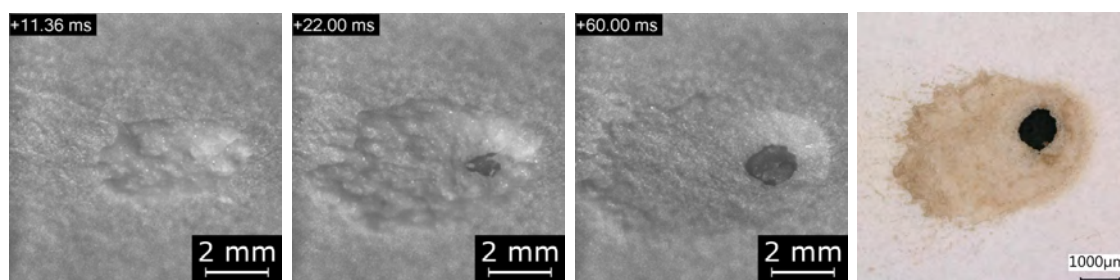


Abbildung 5.15.: Blitzpyrolyse unter Einfluss eines Stickstoffstroms mit einem Druck von rund 1 bar bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ J/cm}^2$.

5.1.5. Abschnittszusammenfassung

Bei der Bestrahlung von Papierproben (Linters-, Sulfat-, Sulfit- und CTMP-Substrat) mit CO-Laserstrahlung der Wellenlänge $5,6 \mu\text{m}$ wurden zwei fluenzabhängige Wechselwirkungsregime nachgewiesen. Bei niedrigen Fluenzen wird ab einer materialspezifischen Schwellfluenz eine Bräunung des Papiers hervorgerufen. Mit weiterer Erhöhung der Energiedichte setzt Abtrag ein. Nach der Wechselwirkung sind homogene Ansammlungen schmelzartiger Rückstände in Form von Blasen mit einigen $10 \mu\text{m}$ Durchmesser vorzufinden. Diese deuten auf die Koexistenz von gasförmigen und flüssigen Substanzen hin. Das Sulfat- und das Sulfit-Substrat weisen dabei deutlich mehr Rückstände auf, was auf die Absorption der Strahlung durch Zusätze wie Hemicellulose zurückzuführen ist. Der hohe Ligninanteil des CTMP-Substrates führt hingegen zur Bildung und Ansammlung kohlenstoffreicher Verbindungen.

Mittels der ATR-IR-Spektroskopie wurde eine Abnahme von Peakintensitäten im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} nachgewiesen. Für sich genommen spricht dieses Verhalten für eine Umwandlung zur Cellulose II-Konfiguration, welche nach einem Schmelzen und Erstarren der Cellulose vorliegen könnte. Die Rückkehr dieser Banden nach der Extraktion von wasserlöslichen Produkten deutet jedoch auf eine Zersetzung in kurzkettige Zuckermoleküle ohne geordnetes Bindungsnetzwerk hin. Das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Cellulose, charakterisiert durch den totalen Kristallinitätsindex KI_{tot} , sinkt mit steigender Fluenz bis zur Schwellfluenz des Abtragsregimes und bleibt anschließend rund konstant. Eine Amorphisierung im Bräunungsregime sowie die beschriebene Zersetzung im Abtragsregime werden erneut angedeutet. Unterhalb der Schwellfluenz schwankt KI_{tot} nach der wässrigen Extraktion um den Kristallinitätsindex der unbestrahlten Probe. Oberhalb der Schwellfluenz ist ein leichter Anstieg sowie eine Stagnation von KI_{tot} festzustellen, was auf eine verstärkte Löslichkeit nicht-cellulärer Zusätze infolge der Laserbestrahlung hindeutet. Die Zunahme der amorphen Phase konnte weiterhin mit dem Anstieg der Spitzenintensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) sowie der

OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) belegt werden.

Mittels der Hochgeschwindigkeitsvideografie wurde die Existenz einer flüssigen Phase während der Blitzpyrolyse von Cellulose infolge Laserbestrahlung nachgewiesen. Der Verlauf ist in 4 Zeitbereiche unterteilbar. Im ersten Abschnitt ist bei Fluenzen unterhalb der Abtragsschwelle sowie zu Beginn der Wechselwirkung bei Fluenzen oberhalb der Abtragsschwelle eine leichte Bewegung der Fasern zu erkennen. Dies konnte mittels Untersuchungen bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten auf die Verdunstung von absorbiertem Wasser zurückgeführt werden. Die Dauer dieses Abschnitts steigt mit zunehmender Fluenz aufgrund einer zunehmend steileren steigenden Flanke des Laserpulses. Bei Fluenzen oberhalb der Abtragsschwelle beginnt anschließend der zweite Abschnitt mit der Entstehung eines schmelzförmigen Zustandes. Ein hochdynamisches Sieden durch die Koexistenz flüssiger und gasförmiger Pyrolyseprodukte ist zu beobachten. Der Abtrag erfolgt entsprechend dem Broido-Shafizadeh-Modell durch die endgültige Zersetzung in Gase. Nach Beendigung des Pulses beginnt die Hautlebensdauer der flüssigen Produkte, gekennzeichnet durch den Zerfall dieser. Die Dauer dieses dritten Zeitbereichs nimmt in der Regel mit steigender Fluenz ab, da eine höhere Energiemenge zur stärkeren Erhitzung und zum schnelleren Ablauf der Umwandlung führt. Der vierte Abschnitt beinhaltet die schlussendlichen Erstarrungsprozesse und wird daher als Nebenlebensdauer der flüssigen Substanzen nach einmaliger Anregung bezeichnet. Mit steigender Fluenz nimmt deren Dauer zu, da mehr Energie im System verbleibt und die Erstarrung verzögert.

Zusammenfassend wurden keine Hinweise auf ein Schmelzen von Cellulose durch Bestrahlung mit Laserstrahlung gefunden. Der beobachtete flüssige Zwischenzustand ist Folge der thermischen Zersetzung der Cellulosemoleküle und ist nicht dauerhaft vorhanden. Hinsichtlich der Eignung für einen Fügeprozess ist dies nach wie vor von Interesse. Das Verbinden zweier Substrate durch eine schmelzförmige Substanz bestehend aus kurzkettigen Zuckermolekülen ähnelt jedoch mehr dem Kleben als dem Schweißen.

5.2. Resonante Anregung von Molekülschwingungen

Ein gezieltes Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen durch die Anregung von Molekülschwingungen mittels der resonanten Absorption von Laserstrahlung wird in diesem Abschnitt thematisiert. Die Untersuchungen wurden am Laserinstitut Hochschule Mittweida am Titan:Saphir-Lasersystem der Arbeitsgruppe DusL durchgeführt. Dabei ermöglicht ein optisch parametrischer Verstärker (OPA) die kontinuierliche Variation der Wellenlänge. Da die geringen Pulsenergien keine Einzelpulsabträge ermöglichen, werden bei erhöhter Repetitionsrate (1 kHz) und geringer Verfahrgeschwindigkeit (5 mm/s) Abtragspuren erzeugt. Diese werden mittels Rasterelektronenmikroskopie (JEOL) untersucht, was eine Beschichtung mit Gold aufgrund des dielektrischen Charakters des Papiers notwendig machte. Eine Untersuchung mittels ATR-IR-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Strukturgrößen nicht möglich.

Aufgrund der Lage der Absorptionsmaxima der Wasserstoffbrückenbindungen im fernen Infrarot werden resonante Wellenlängen benachbarter Molekülbindungen verwendet. Bei einer Wellenlänge von 3 μm liegt ein Absorptionsmaximum der OH-Streckschwingung. Die Anregung dieser Schwingung könnte zum Energieübertrag auf die benachbarte, schwächere Wasserstoffbrückenbindung und zum Aufbrechen dieser führen. Die Bestrahlung mit ultrakurzgepulster Laserstrahlung der Wellenlänge 3,4 μm sorgt für die Anregung der Streckschwingung der CH-Bindungen in der Cellulose. Ein Aufbrechen dieser Bindung könnte zur Erzeugung von freien Wasserstoffatomen führen. Weiterhin wurden die Papier-Proben als Referenz mit Laserstrahlung der Wellenlänge 4 μm bestrahlt, bei welcher Cellulose kein Absorptionsmaximum aufweist. Trotz ähnlicher Pulsenergien wie bei 3 und 3,4 μm konnte kein Abtrag beobachtet werden. Dies wird als Indiz der Wirksamkeit der resonanten Absorption gedeutet.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der bestrahlten Bereiche ist zu erkennen, dass bei allen Papieren und beiden Wellenlängen die Cellulosefasern getrennt werden (siehe Abbildung 5.16). Bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 3 μm entstehen am Rand des bestrahlten Gebietes runde Ablagerungen, wie sie nach Durchlaufen einer flüssigen Phase und dem anschließenden Erstarren aufgrund der Oberflächenspannung zu erwarten sind. Da die geringen Strukturgrößen eine spektroskopische Untersuchung ausschließen ist nicht bestimmbar, ob die Cellulosefasern geschmolzen oder in kurzkettige Zuckermoleküle gespalten wurden.

Bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 3,4 μm entstehen deutlich weniger runde Ablagerungen. Stattdessen ist im Abtragsbereich eine Vielzahl an feinen

Fasern vorzufinden. Diese besitzen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ und liegen somit in der Größenordnung der Cellulosemikrofibrillen [79]. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Anregung der CH-Streckschwingung in einem Abspalten des Wasserstoffs resultiert. Eine Kombination zweier Wasserstoffatome führt zur Bildung von Wasserstoffgas. Dies sollte vorwiegend im Randbereich, bei kleinen Fluenzen dem Abtrag durch thermische Effekte überwiegen. Die schlagartige Expansion des Gases innerhalb einer Cellulosefaser infolge einer Erwärmung könnte zum Auftrennen der Faser und zur Separation der Mikrofibrillen führen.

Zwischen den Papier-Substraten sind keine erheblichen Unterschiede zu erkennen. Dies kann auf ein ähnliches Absorptionsverhalten im Wellenlängenbereich von $3 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$ zurückgeführt werden, da die Spektren in diesem Bereich stets eine ähnliche Bandenstruktur aufweisen.

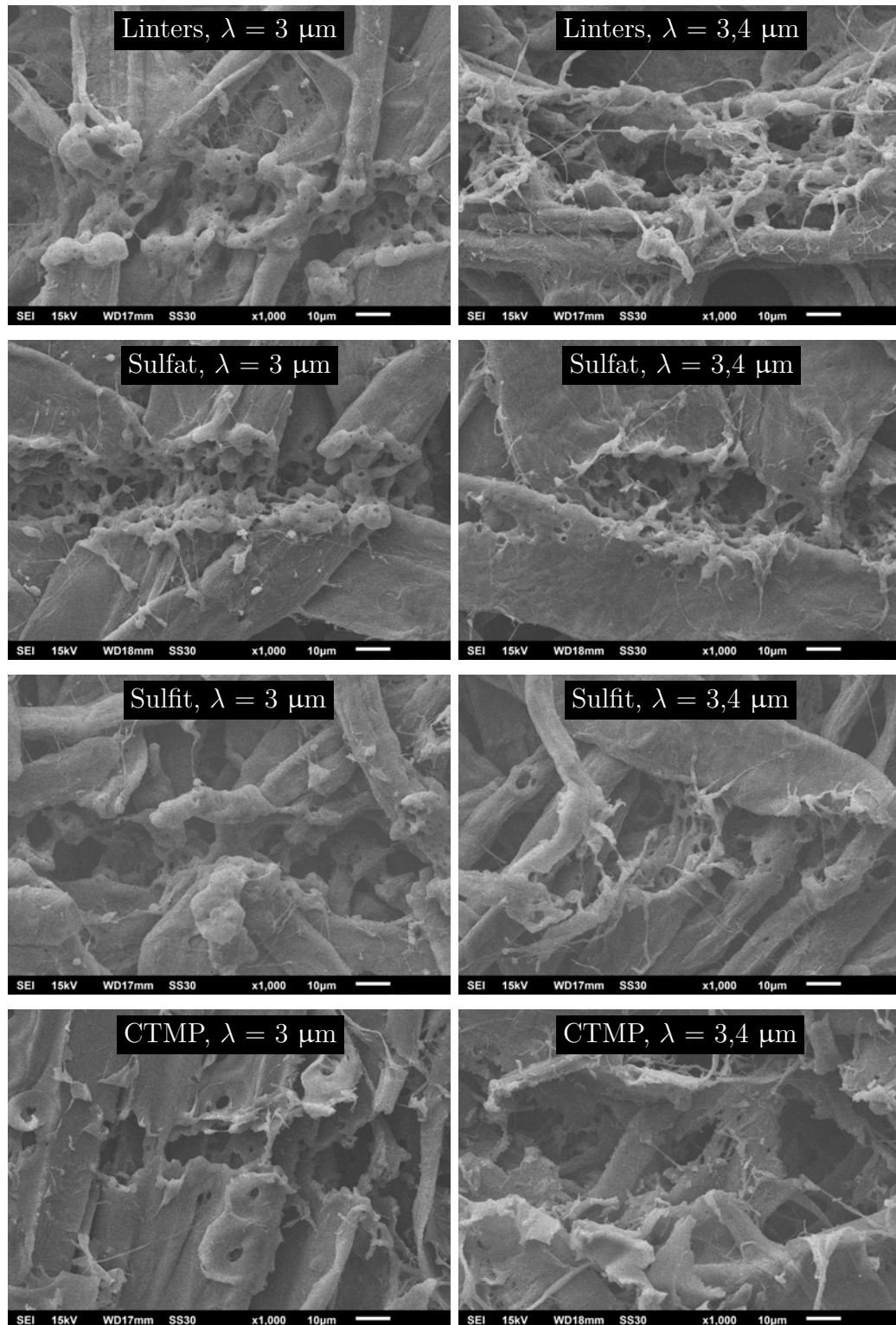


Abbildung 5.16.: Abtragsstrukturen bei der resonanten Anregung der OH- (links) und der CH-Streckschwingung (rechts).

5.3. Kombination von Druck und Laserstrahlung

Ziel der Versuche zur Kombination von Druck und CO₂-Laserstrahlung (siehe Abschnitt 4.3) ist die Reproduzierung und Weiterentwicklung der experimentellen Ergebnisse der Veröffentlichung von Schröter und Felix [8]. Zur Quantifizierung der an der Papierprobe wirkenden Temperaturen wird eine Wärmebildkamera (ImageIR 8375S, Infratec) eingesetzt. Die resultierenden Proben werden erneut mit Lichtmikroskopie (VHX 5000, Keyence), ATR-IR-Spektroskopie (Frontier und Spotlight 200i, Perkin Elmer) sowie Rasterelektronenmikroskopie (JEOL) untersucht.

5.3.1. Voruntersuchungen

Zu Beginn werden stichprobenartige Vorversuche mit verschiedenen Parametersätzen durchgeführt. Variiert werden dabei

- Papier-Substrat,
- Presskraft,
- Bestrahlungsdauer und -stärke (mittels: Laserleistung, Pulswiederholfrequenz, Verfahrensgeschwindigkeit).

Um ausreichend geringe Fluenzen garantieren zu können wurden die Vorversuche in einem Abstand von 100 mm vom Fokus durchgeführt. Die Defokussierung hatte jedoch zur Folge, dass der Strahldurchmesser auf rund 6,7 mm anstieg und nicht mehr nur die Fuge bzw. das gepresste Papier traf. Dies erschwert die Unterscheidung, ob die beobachtete Umwandlung, wie von Schröter angenommen, Folge der Wechselwirkung von Laserstrahlung und Papier ist oder durch das Aufheizen der Kontaktbolzen bedingt wird. Um dies zu untersuchen wurden zwei verschiedene Bestrahlungsstrategien verwendet (siehe Abbildung 5.17). Einerseits wurde eine Linie direkt auf der Fuge gescannt und das Papier somit direkt bestrahlt (grüner Pfeil). Andererseits wurden zwei Linien in jeweils 2 mm Abstand von der Fuge auf den Bolzen gescannt und das Papier indirekt geheizt (rote Pfeile). Da hier die Fluenz eine untergeordnete Rolle spielt wurde der Abstand zum Fokus auf 50 mm verringert. Der Strahl mit einem resultierenden Radius von 1,7 mm sollte nicht in Berührung mit dem Papier stehen.

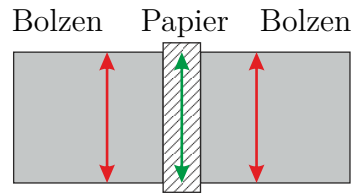


Abbildung 5.17.: Prinzipskizze der Bestrahlungsstrategien: direkte Bestrahlung (grün) und indirektes Heizen (rot).

In Abbildung 5.18 sind zwei Proben dargestellt, die mit ähnlichen Prozessparametern erzeugt wurden. Die direkt bestrahlte Probe (links) ist im oberen Bereich gebräunt, wobei die Verfärbung mit verringertem Abstand zum Zentrum abnimmt. Dies ist auf den direkten Kontakt mit der Laserstrahlung zurückzuführen, wodurch ebenfalls ein Großteil des Papiers außerhalb der Bolzen verbrennt. Dies ist geringfügig auch beim indirekten Heizen zu verzeichnen und sollte durch eine andere Prozessauslegung (geringere Defokussierung, induktives Heizen, usw.) vermieden werden können. Die durch direktes Bestrahlen erzeugte Probe weist ein ähnliches visuelles Erscheinungsbild mit erhöhter Transparenz auf. Zur Umwandlung über den gesamten Querschnitt müsste die Laserstrahlung die Papierprobe mit ausreichender Intensität passieren. Das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha d} \quad (5.1)$$

beschreibt ausgehend von der ursprünglichen Intensität I_0 die Abnahme der Intensität von Strahlung beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium der Dicke d . Aus der Bestimmung der totalen Strahlungsbilanz (siehe Abbildung 3.13) kann bei einer Wellenlänge von $10,6 \mu\text{m}$ und einer Probendicke von $(518 \pm 55) \mu\text{m}$ ein Transmissionsgrad von rund 0,2 % entnommen werden. Durch Umstellen von Gleichung 5.1 ergibt sich ein Absorptionskoeffizient von mindestens $10,8 \text{ mm}^{-1}$. Nach Durchlaufen der Papierprobe über eine Strecke von 3,5 mm (Bolzendicke) ist die Intensität somit auf rund $3,3 \cdot 10^{-15} \%$ der ursprünglichen Intensität gesunken. Selbst ohne Berücksichtigung weiterer Effekte wie Streuung, die zur Abnahme der Leistungsdichte führen, kann eine Umwandlung über die gesamte Dicke des Papiers durch Laserstrahlung ausgeschlossen werden.

Das Verarbeiten von Papierprodukten unter Druck und Wärme ähnelt einem in der Papierindustrie etablierten Verfahren namens Siegeln oder Heißpressen [68, 80]. Die Verbindung beim Siegeln von thermoplastischen Kunststoffen erfolgt durch Aufschmelzen, Diffusion und Wiedererstarren [81]. Beim Siegeln von Papiersubstraten findet die stoffschlüssige Verbindung jedoch durch eine zusätzlich aufgebrauchte ther-

moplastische Schicht statt, da kein geeigneter Temperaturbereich zu Schmelzen der Cellulose existiert.

Da die erzeugten Proben einerseits einige Merkmale einer Schmelze aufweisen und andererseits ein Mangel an Informationen bezüglich der chemischen und physikalischen Vorgänge beim Heißsiegeln von Papier ohne thermoplastische Schicht besteht werden Untersuchungen mit indirektem Heizen durch Bestrahlung der Bolzen durchgeführt. Vorteilhaft im Vergleich zu direkter Bestrahlung ist die homogenere Umwandlung des Papiers sowie geringere verbrannte bzw. zersetzte Materialbereiche. Im Laufe der Vorversuche wurde kein erheblicher Einfluss der Heizdauer auf die Umwandlung festgestellt, d. h. ob die gleiche Energie in hoher oder geringer Zeit übertragen wird. Ein Vorteil des schnellen Heizens ist jedoch, dass weniger Papier außerhalb der Bolzen verbrannt wird. Daher werden sämtliche Untersuchungen mit 10 Überfahrten durchgeführt. Die variierten Prozessparameter sind die Presskraft, die Papierart sowie die Bolzentemperatur, mittels der Laserleistung.

Die Bolzentemperatur wurde mit einer Wärmebildkamera (ImageIR 8375S, InfraTec) beidseitig des Papiers und an Ober- sowie Unterseite der Bolzen bestimmt (siehe Abbildung 5.19 P1 bis P4). Die maximale Temperatur wird an der Oberseite nach rund 2,2 s und an der Unterseite nach rund 2,6 s erreicht. Weiterhin sind im Temperatur-Zeit-Verlauf gut die 10 lokalen Maxima, welche während der Bestrahlung entstehen, zu erkennen. Ein Nachteil dieser Art des Heizens ist der Temperaturgradient über den Querschnitt der Bolzen und die daraus resultierende ungleichmäßige Erwärmung des Papiers.

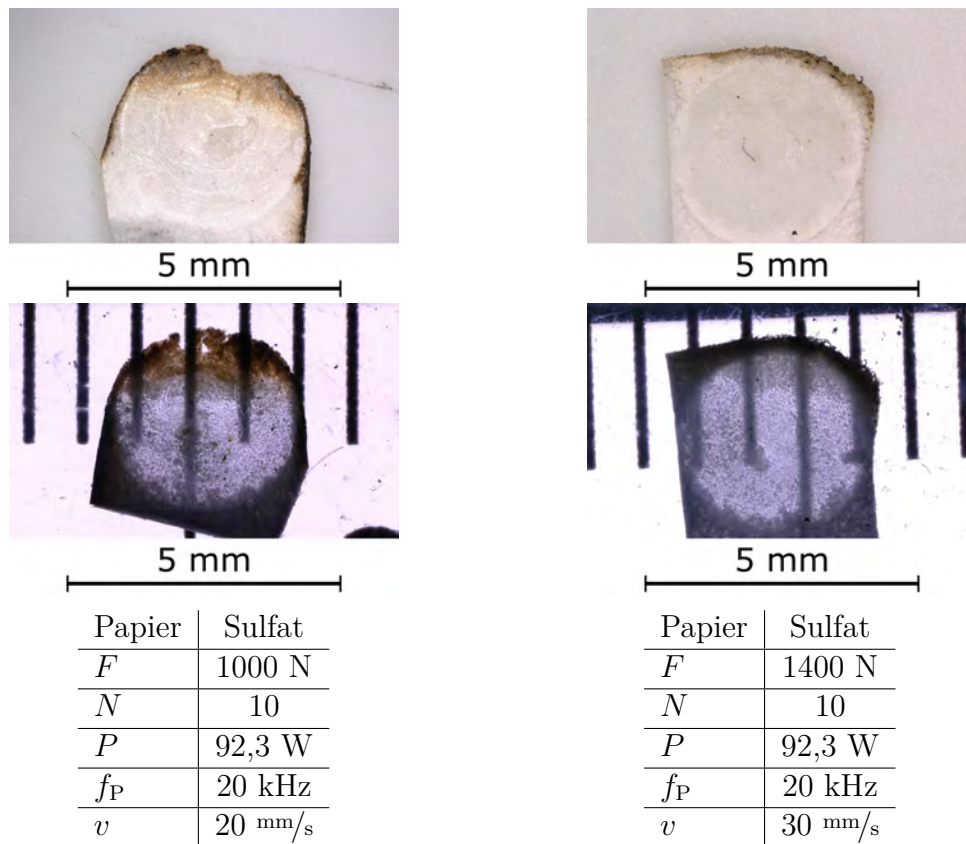


Abbildung 5.18.: Sulfat-Substrate nach Umwandlung in Folge direkter Bestrahlung (links) und indirektem Heizen (rechts). Auflicht- (oben) und Durchlichtmikroskopieaufnahmen (Mitte).

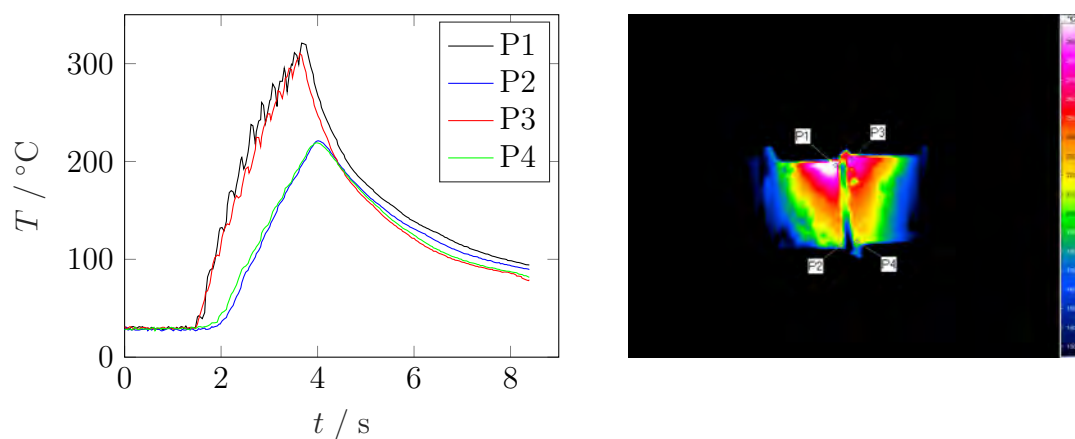


Abbildung 5.19.: Temperatur als Funktion der Zeit bei einer Laserleistung von 153,9 W (links) und Thermogramm mit Lage der Messpunkte (rechts).

Tabelle 5.2.: Maximal erreichte Temperaturen bei Bestrahlung mit verschiedenen Leistungsstufen.

$P_{\text{rel}} / \%$	$P_{\text{abs}} / \text{W}$	$T_{\text{max,o}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max,u}} / ^\circ\text{C}$
12	64,0	142	93
16	92,3	198	135
18	105,5	219	159
20	118,3	240	171
22	130,5	253	193
26	153,9	321	221

5.3.2. Einfluss der Prozessparameter

Einfluss der Presskraft

In Abbildung 5.21 sind Mikroskopieaufnahmen von Papiersubstraten dargestellt, die unter gleichen Bestrahlungsbedingungen, aber bei unterschiedlichen Presskräften erzeugt wurden. Bei einer Kraft von 250 N und 500 N haftet die Probe nach der Bestrahlung an den Kontaktbolzen und einige Fasern werden bei der Entfernung herausgerissen. Dies konnte bei höheren Drücken nicht beobachtet werden. Trotzdem ist die Transparenz im Kontaktbereich erhöht, da das Komprimieren die Dicke und somit die Lichtstreuung verringert. Mit zunehmender Druckkraft steigt die Transparenz weiter, was nicht nur auf die verringerte Dicke zurückzuführen ist, sondern auch auf eine Umwandlung der Faserstruktur. Bei geringen Kräften sind die Fasern nach dem Prozess noch gut erkennbar (siehe $F = 250 \text{ N}$, unten). Bei höheren Kräften hingegen verschwindet die Faserstruktur allmählich und die Schleifspuren des Kontaktbolzens werden in die Oberfläche eingeprägt. In den Mikroskopieaufnahmen mit Ringlicht (2. und 4. Bild von oben) sind zunehmend dunklere Stellen zu erkennen. Diese Beleuchtungsart ähnelt der Dunkelfeldbelichtung und hebt streuende Bildbereiche stärker hervor, wohingegen gerichtet reflektierte Strahlen am Objektiv vorbeilaufen. Dunkle Stellen kennzeichnen somit Objektbereiche, an denen entweder gerichtet reflektiert oder durch die gerichtet transmittiert wird. Ein unkomprimierter Faserverbund in Verbindung mit den relativ transparenten Cellulosefasern besitzt aufgrund der vielen Grenzflächen zwischen Fasern ein stark streuendes Erscheinungsbild. Verstärkt wird dies durch den polykristallinen Aufbau innerhalb der Cellulosefaser. Bereiche erhöhter Transparenz sind somit Folge einer Komprimierung des Faserverbundes (siehe Abbildung 5.20). Die Zahl der Grenzflächen wird verringert und die Oberflächen- sowie die Volumenstreuung nimmt ab. Weiterhin wird ein Teil der kristallinen Bereiche durch die mechanische Beeinflussung zerstört.

Amorphe Bereiche weisen aufgrund der geringeren Brechungsindexschwankungen ein durchsichtigeres Erscheinungsbild als polykristalline Bereiche auf.

Eine weitere Beobachtung, die für ein gewisses Fließverhalten spricht, ist ansatzweise bei einer Kraft von 1250 N sowie ausgeprägt bei einer Kraft von 1400 N zu erkennen. Hier reichen die Drücke in Kombination mit der Bolzentemperatur aus um Material zwischen den Bolzen zu verdrängen. Nach dem Austritt folgt die teilweise Zersetzung durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung.

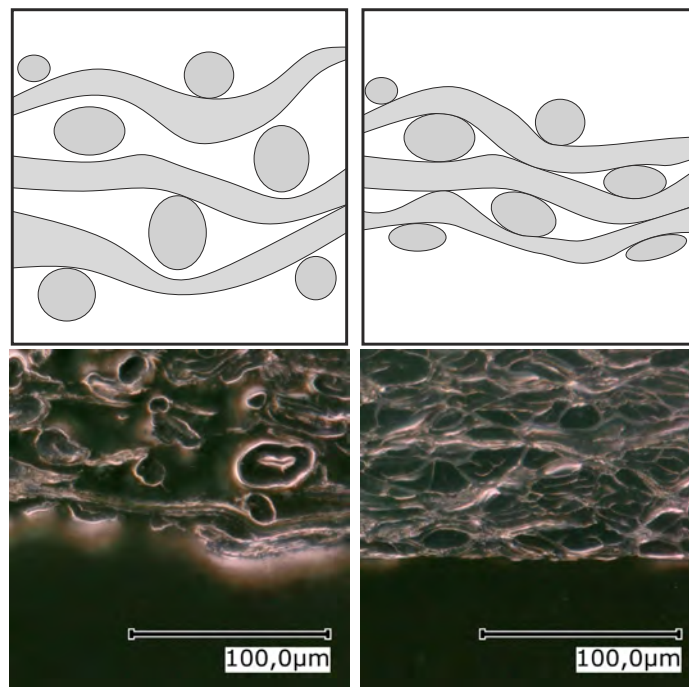


Abbildung 5.20.: Prinzipskizze (oben) und Querschliff (unten) der Faserstruktur ohne (links) und mit aufgebrachtem Druck und Wärme (rechts).

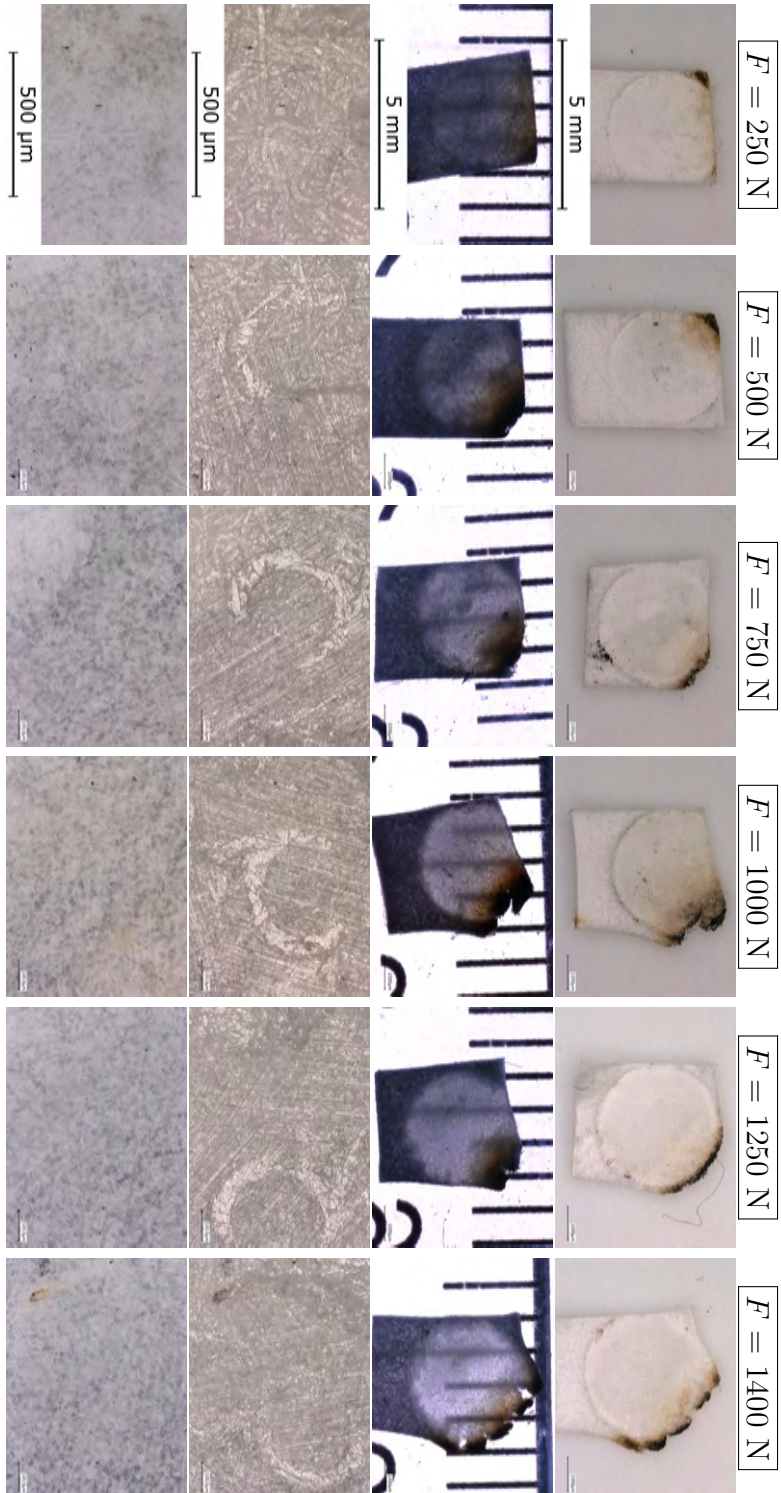


Abbildung 5.21.: Prozessierte Linters-Substrate bei einer maximalen Bolzentemperatur von 240 °C als Funktion der Presskraft.
 Jeweils oben links: Auflicht, 50-fach; oben rechts: Durchlicht, 50-fach; unten rechts: Ringlicht, 400-fach; unten links: Koaxiallicht, 400-fach.

Die IR-Spektren der prozessierten Proben weisen bei steigender Presskraft keine erhebliche Veränderung auf, die durch eine Modifizierung der Molekülstruktur oder des Wasserstoffbrückenbindungssystems begründet werden kann (siehe Anhang: Abbildung A.3). Die entstehenden Maxima bei den Wellenzahlen 2340 cm^{-1} und 2360 cm^{-1} bzw. 3700 cm^{-1} und 3730 cm^{-1} sind auf Schwingungen von CO_2 -Molekülen in der Umgebungsluft zurückzuführen (siehe Abbildung 5.22). Die Zunahme der Intensität dieser Banden ist der steigenden CO_2 -Konzentration im Messlabor mit steigender Messdauer geschuldet.

Der für die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II aussagekräftige Bereich des Spektrums zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} weist ebenfalls keine charakteristischen Veränderungen der Peakpositionen oder -intensitäten auf (siehe Abbildung 5.23). Ausschließlich eine geringfügige Abnahme der Intensität des Maximums bei 1107 cm^{-1} ist festzustellen. Die annähernd gleichbleibenden Maxima sprechen für ein unverändertes Überwiegen der Cellulose I-Konfiguration. Ein Schmelzen in Verbindung mit einem Brechen und Neubilden der Wasserstoffbrückenbindungen ist somit unwahrscheinlich.

Beim totalen Kristallinitätsindex kann eine Abnahme mit zunehmender Presskraft beobachtet werden (siehe Abbildung 5.24). Diese Abhängigkeit ist auf die zunehmende mechanische Zerstörung der kristallinen Teilbereiche bei höheren Drücken zurückzuführen, wodurch die Anteile amorpher Bereiche zu und die Anteile kristalliner Bereiche abnehmen. Dies ist weiterhin ein Grund für die zunehmende Transparenz, da amorphe Gebiete weniger stark streuen als polykristalline Bereiche.

Die Form und Intensität des OH-Streckschwingungspeaks reflektiert Veränderungen der OH-Bindung oder -Bindungsumgebung, wie z. B. die Umorientierung des Wasserstoffbrückennetzwerks. Der OHO-Biegeschwingungspeak wird hingegen ausschließlich durch den Anteil an adsorbierten Wassermolekülen im Papier beeinflusst. Mit steigender Presskraft wird die Zunahme beider Peakintensitäten beobachtet. Dies spricht für eine zunehmende Adsorption von Wasser aus der Umgebungsluft und gegen eine Veränderung des Bindungsnetzwerks. Der Verlauf korreliert mit dem Grad der Kristallinität, da Wasser hauptsächlich in den amorphen Gebieten adsorbiert wird. Abrupte Änderungen des Kristallinitätsindex haben einen direkten Einfluss auf die Peakintensitäten (vergleiche Abbildung 5.24 und 5.25 bei 1000 N).

Bei hohen Drücken liegen die meisten visuellen Hinweise auf ein Schmelzen der Cellulosefasern, wie die erhöhte Transparenz, das Einprägen von Schleifspuren und die Umwandlung der Faserstruktur, vor. Die gleichbleibenden Maxima zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} des IR-Spektrums sprechen jedoch für eine gleichbleibende Konfiguration und gegen einen Schmelzzustand.

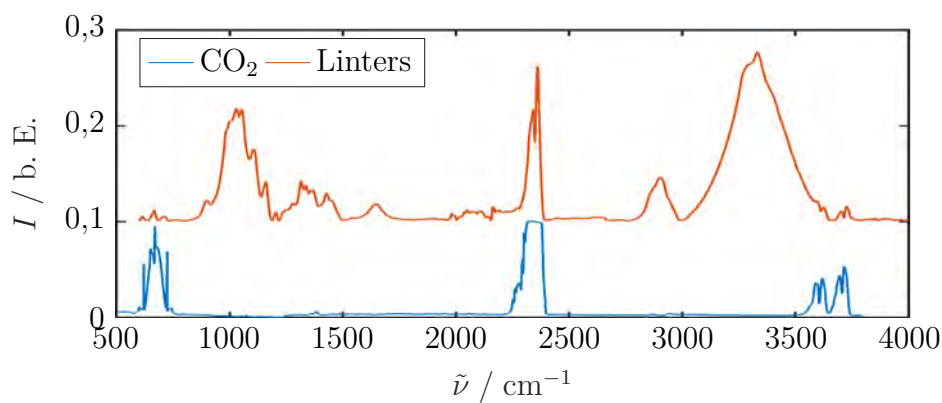


Abbildung 5.22.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für ein CO_2 -Molekül [6] und für das mit 1400 N und 240 °C beaufschlagte Linters-Substrat.

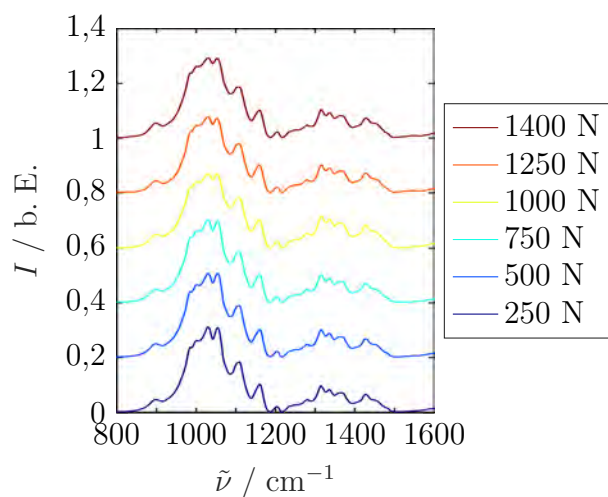


Abbildung 5.23.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für ein Linters-Substrat bei einer Bolzentemperatur von 240 °C in Abhängigkeit der Presskraft.

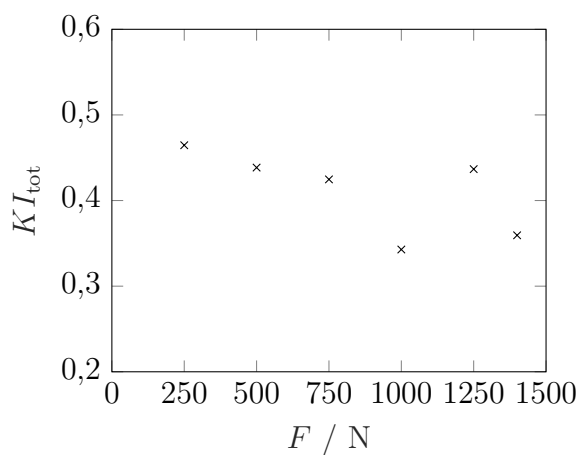


Abbildung 5.24.: Totaler Kristallinitätsindex der Papiersubstrate bei einer Bolzentemperatur von 240 °C in Abhängigkeit der Presskraft.

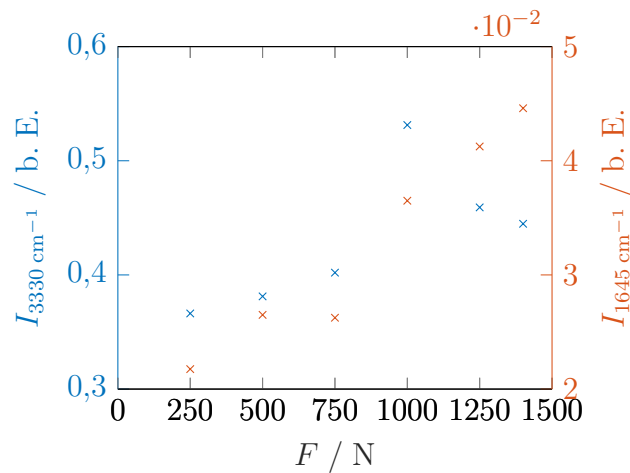


Abbildung 5.25.: Maximale Intensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und der OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Bolzentemperatur von 240°C in Abhängigkeit der Presskraft.

Einfluss der Bolzentemperatur

In Abbildung 5.26 ist der Einfluss der Bolzentemperatur auf des Prozessergebnis am Beispiel eines Linters-Substrates bei einer Presskraft von 1400 N dargestellt. Wird das Papier ausschließlich mit Druck beaufschlagt und die Temperatur nicht erhöht, so werden die Fasern komprimiert. Dies führt zur Verringerung der Dicke und zur Erhöhung der Zahl der Kontaktstellen zwischen den Fasern, resultierend in einer leichten Erhöhung der Transparenz. Die Fasern bleiben jedoch intakt.

Mit steigender Temperatur nimmt die Transparenz weiter zu, bis bei einer Temperatur von 321°C eine nahezu durchsichtige Probe erzeugt wird. Wie bereits beobachtet sind weniger vollständige Fasern zu erkennen, die Schleifspuren des Kontaktbolzens prägen sich in die Oberfläche ein und unter Ringbeleuchtung sind vermehrt dunkle Stellen erhöhter Transparenz zu erkennen.

Das Vorhandensein eines Fließzustandes wird durch die Tatsache gestützt, dass ab einer Temperatur von rund 240°C eine Verdrängung und ein Austreten von Materie zwischen den Bolzen stattfindet. Die weitere Abnahme der Viskosität bei einer Temperatur von 321°C führt zur Verdrängung des Großteils des Papiers und zur Reduzierung der Materialdicke auf ein Maß, dass die Entfernung zur teilweisen Zerstörung der Probe führt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur verbleibt ein nicht extrahierbarer Teil der Probe zwischen den Bolzen.

Die vollständigen IR-Spektren (siehe Anhang: Abbildung A.4) sowie der Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.27) weisen erneut nur geringfügige Veränderungen auf. Teilweise werden Maxima in Richtung der

für Cellulose II charakteristischen Wellenzahlen verschoben (vergleiche Unterabschnitt 3.3.3), die Änderung liegt jedoch stets im Bereich der spektralen Auflösung ($\Delta\tilde{\nu} \approx 2 \text{ cm}^{-1}$). Eine leichte Intensitätsverringering des Maximums bei rund 1107 cm^{-1} ist erneut festzustellen.

Bei konstanter Presskraft und steigender Bolzentemperatur wird der Anteil der amorphen Bereiche erhöht und der Anteil der kristallinen Bereiche verringert, gekennzeichnet durch die Abnahme des totalen Kristallinitätsindex (siehe Abbildung 5.28). Angenommen wird, dass die erhöhte Temperatur für eine Verringerung der Viskosität sorgt, was die mechanische Zerstörung kristalliner Bereiche begünstigt. Auch hier stellt die zunehmende Amorphisierung eine Hauptursache für die erhöhte Transparenz dar. Einhergehend mit dem Anstieg des amorphen Anteils wird ein Anstieg der maximalen Intensitäten der OH-Streckschwingungs- und der OHO-Biegeschwingungsbande beobachtet. Dies deutet auf eine zunehmende Adsorption von Wasser in amorphen Bereichen und nicht auf eine Veränderung des Bindungsnetzwerks hin.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass weder bei ausschließlich hohen Drücken noch ausschließlich hohen Temperaturen visuelle Hinweise auf ein Schmelzen vorliegen. Eine Kombination beider Einflussgrößen ist erforderlich. Spektroskopisch lässt sich eine nach wie vor überwiegende Cellulose I-Konfiguration feststellen. Der verringerte Kristallinitätsindex ist Folge einer mechanischen Zerstörung der kristallinen Bereiche.

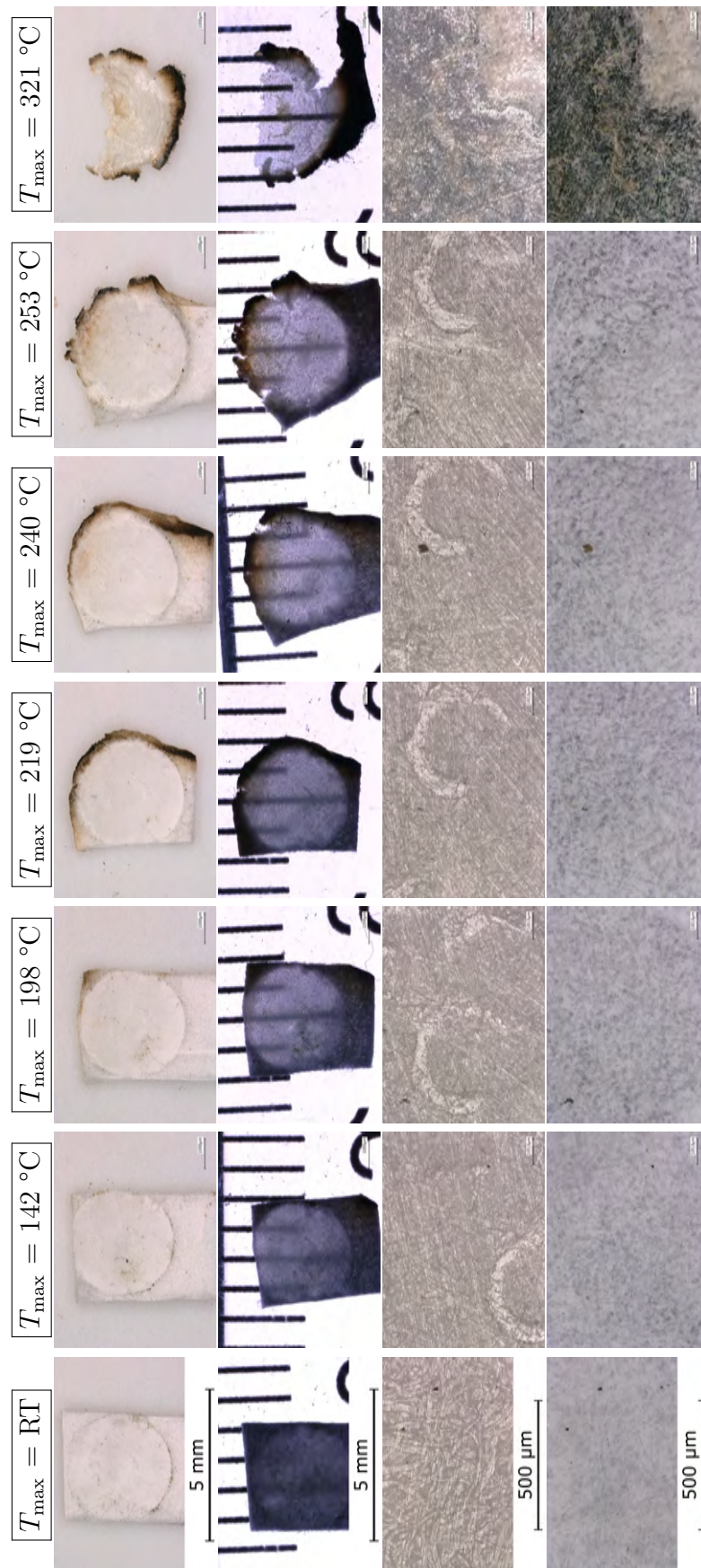


Abbildung 5.26.: Prozessierte Linters-Substrate bei einer Presskraft von 1400 N als Funktion der Bolzentemperatur. Von oben nach unten: Auflicht, 50-fach; Durchlicht, 50-fach; Ringlicht, 400-fach; Koaxiallicht, 400-fach.

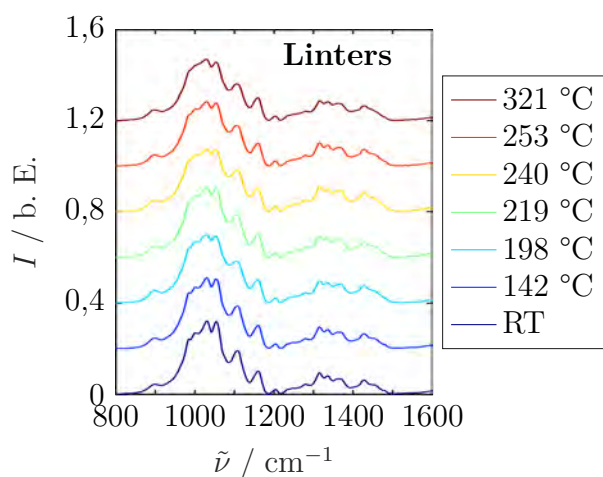


Abbildung 5.27.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für die Papiersubstrate bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.

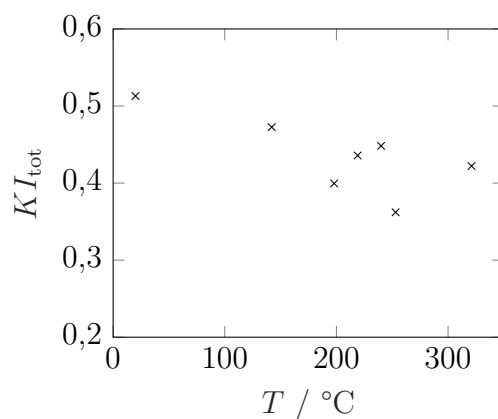


Abbildung 5.28.: Totaler Kristallinitätsindex des Linters-Substrates bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.

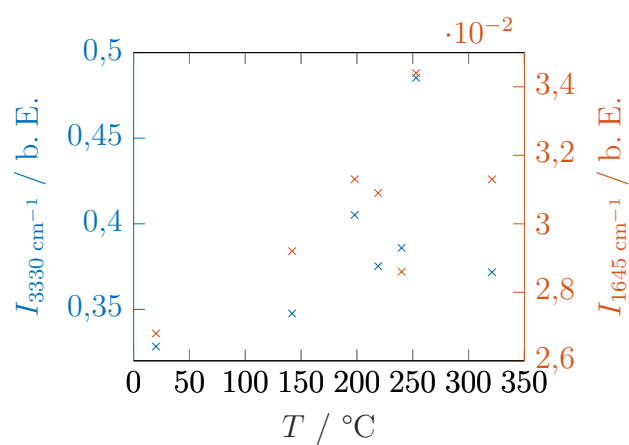


Abbildung 5.29.: Maximale Intensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und der OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Bolzentemperatur von 240 °C als Funktion der Presskraft.

Vergleich der Papiersubstrate

Im Vergleich der Papier-Substrate weisen Sulfat- und Sulfit-Substrat eine ähnliche Struktur wie Linters auf. Durch reines Pressen wird die Transmission leicht erhöht und mit zunehmender Temperatur steigt diese weiter. Ab rund 240 °C findet erneut eine Verdrängung und ein Austreten gefolgt von der Zersetzung von Materie statt. Bei der höchsten Temperatur wird das Sulfit-Substrat im Gegensatz zu den anderen Papieren nicht bis zum Materialversagen geschwächt. Auch die Transparenz scheint im Vergleich etwas verringert.

Die größte Veränderung infolge der Erwärmung weist das CTMP-Substrat auf. Wird dieses ausschließlich komprimiert so erhöht sich die Transparenz kaum. Bei steigender Temperatur verändert sich die Struktur schnell, bis nahezu keine Fasern mehr zu erkennen sind. Das resultierende Material wirkt annähernd homogen. Als Grund für die Abweichung des CTMP-Substrates wird der hohe Ligninanteil gesehen. Lignin besitzt eine deutlich geringere Glasübergangstemperatur als Cellulose und Hemicellulose und weist somit bereits bei niedrigeren Temperaturen eine verringerte Viskosität auf.

Beim Vergleich der Spektren (siehe Anhang: Abbildung A.4) insbesondere im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.31) weisen alle Substrate ausschließlich geringfügige Hinweise bezüglich einer Umwandlung zur Cellulose II-Konfiguration auf. Die Abnahme der Intensität bei 1107 cm^{-1} ist hier zu nennen, wobei das CTMP-Substrat bereits zu Beginn einige schwach ausgebildete Banden aufweist. Diese sind aufgrund des geringen Kristallinitätsindex (vergleiche Tabelle 4.1) nicht die Folge einer Cellulose II-Konfiguration, sondern des hohen Anteils amorpher Materialbereiche. Gestützt wird dies durch den Anstieg der Intensitäten der OH-Streckschwingung sowie der OHO-Biegeschwingung, welche in negativer Korrelation zum Kristallinitätsindex stehen.

Der totale Kristallinitätsindex in Abhängigkeit der Bolzentemperatur fällt bei CTMP durch den geringeren Ausgangskristallinitätsindex größtenteils geringer als bei den anderen Substraten aus (siehe Abbildung 5.32). Die Abnahme von KI_{tot} ist im betrachteten Temperaturbereich für CTMP am stärksten ($\Delta KI_{\text{tot}} = 0,21$) und für Linters am schwächsten ($\Delta KI_{\text{tot}} = 0,15$). Sulfat und Sulfit liegen mit $\Delta KI_{\text{tot}} = 0,18$ dazwischen.

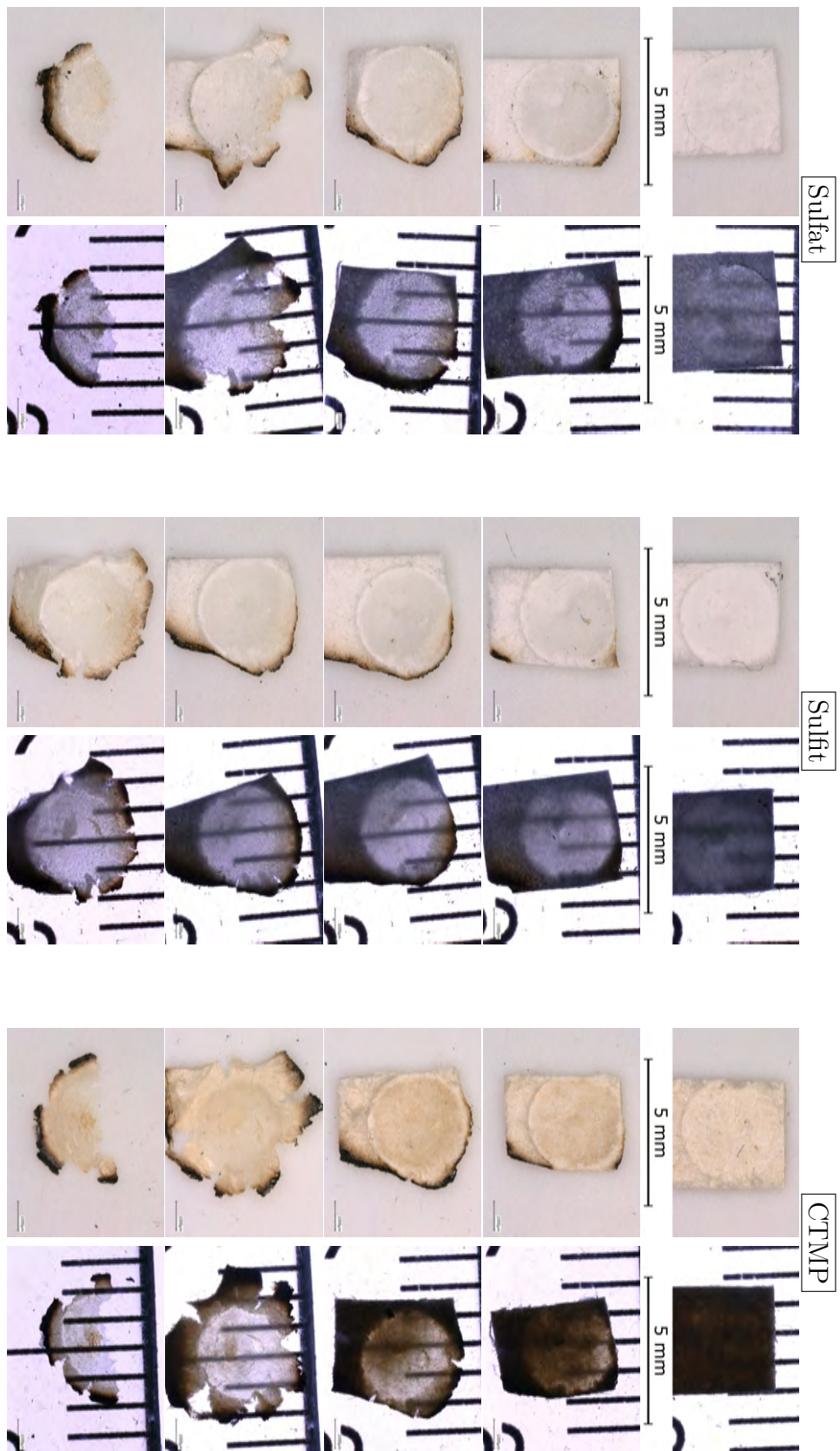


Abbildung 5.30.: Prozessierte Linters-Substrate bei einer Presskraft von 1400 N als Funktion der Bolzentemperatur. Auflicht-(jeweils links) und Durchlichtmikroskopie (jeweils rechts), von oben nach unten: Raumtemperatur, 142 °C, 219 °C, 253 °C, 321 °C.

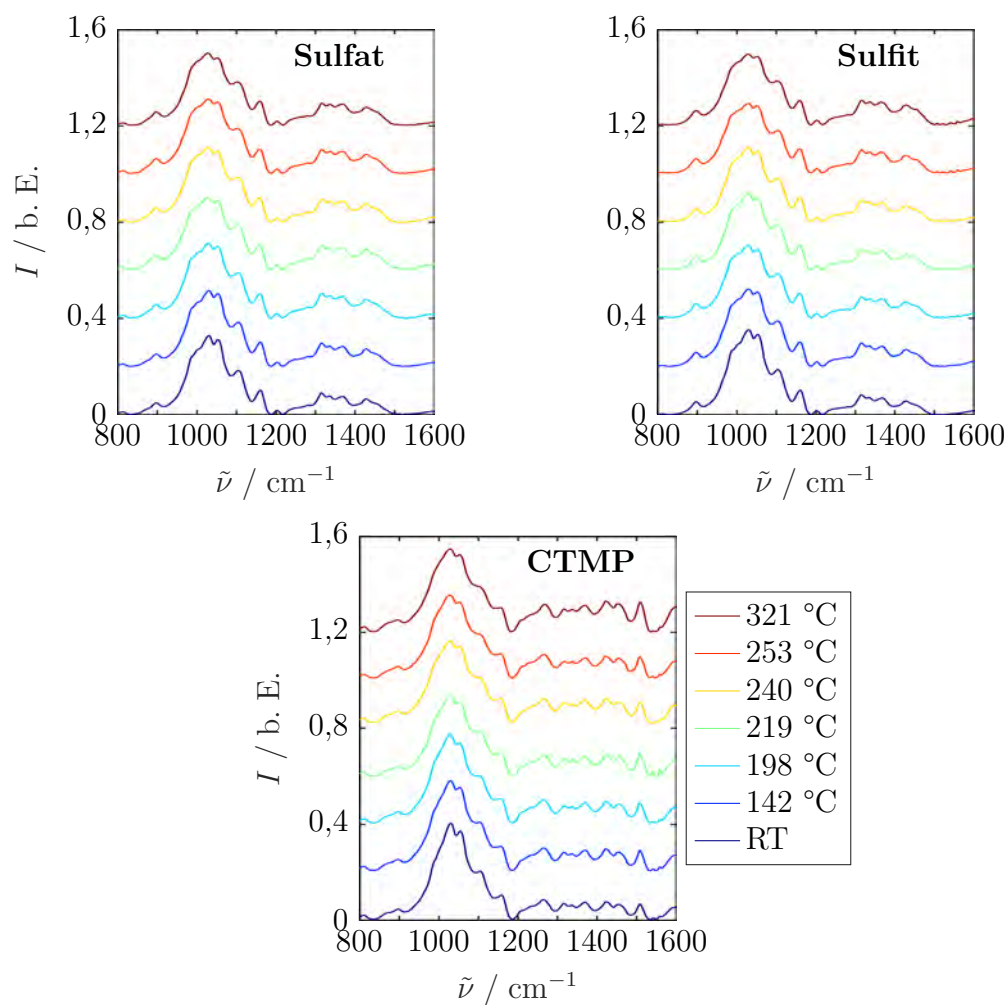


Abbildung 5.31.: Intensität als Funktion der Wellenzahl für die Papiersubstrate bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.

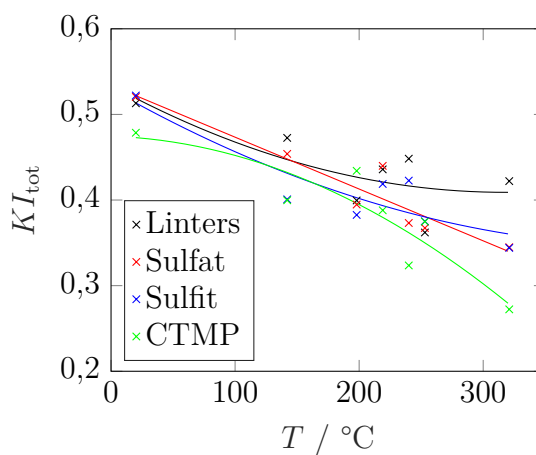


Abbildung 5.32.: Totaler Kristallinitätsindex der Papiersubstrate bei einer Presskraft von 1400 N in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.

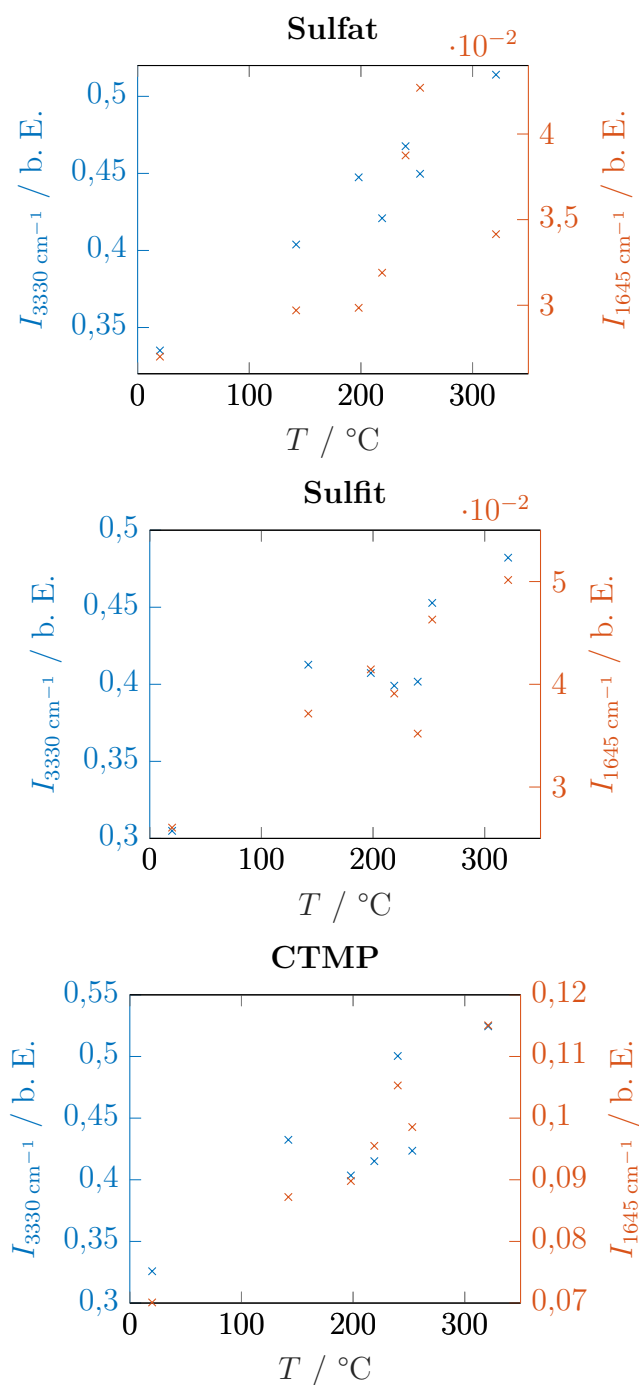


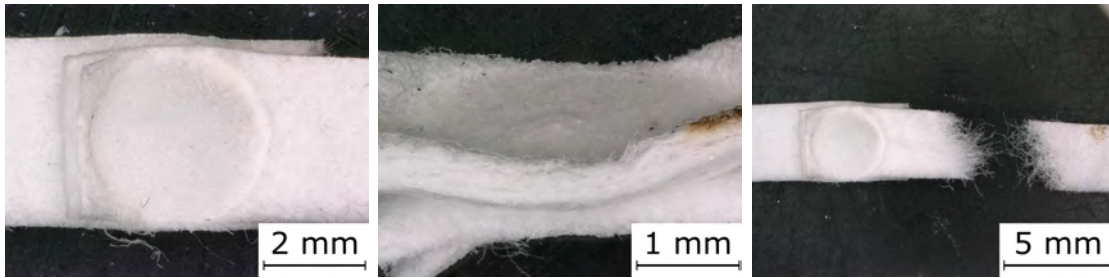
Abbildung 5.33.: Maximale Intensitäten der OH-Streckschwingungsbande ($\approx 3330 \text{ cm}^{-1}$) und der OHO-Biegeschwingungsbande ($\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Bolzentemperatur von $240 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Presskraft.

5.3.3. Fügen von Papier

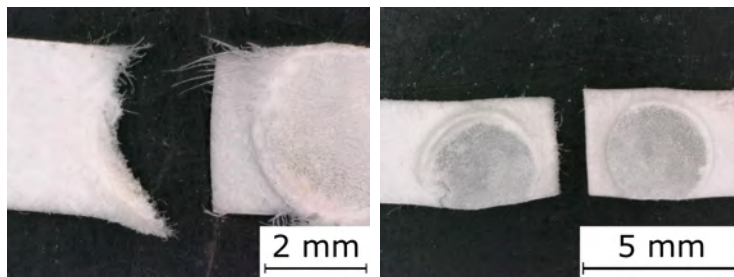
Die Umwandlung von Papier unter Druck- und Wärmeeinwirkung wurde im Anschluss zur Erzeugung einiger Fügeverbindungen im Überlappstoß angewandt. Wird ausschließlich Druck und keine Wärme aufgebracht so findet keine Verbindung der Substrate statt. Mit steigender Laserleistung bzw. Bolzentemperatur steigt die Haftfestigkeit der Fügepartner und eine dauerhafte Verbindung tritt ein. Die Bolzentemperatur musste niedriger als bei einzelnen Substraten gewählt werden, da die Verdrängung von Material bei Verringerung der Viskosität zu einem Abknicken von überstehendem Material führt. Dieses wird durch reflektierte Laserstrahlung verbrannt. Um Verbrennungsreaktionen im Bereich der Kontaktbolzen zu unterdrücken wurde Stickstoff als Schutzgas eingesetzt. Dies kann vollständig durch eine alternative Heizart vermieden werden.

Bei der Verbindung von Linters-Substraten können Festigkeit erreicht werden, welche die des reinen Papiers übersteigen (siehe Abbildung 5.34 (a)). Ein Versagen im händischen Zugtest findet dann neben der Fügezone statt. Das Sulfat- und das Sulfit-Substrat knicken bei ähnlichen Temperaturen infolge Materialverdrängung ab und verbrennen. Die daher gewählten geringeren Bolzentemperaturen resultieren in geringeren Festigkeiten und führen zum Versagen der Verbindung (siehe Abbildung 5.34 (b)). Dies kann im Randbereich der Fügezone, flächig oder als Kombination beider Varianten auftreten. Beim CTMP-Substrat konnte bereits bei sehr geringen Temperaturen von rund 170 °C eine Verbindung erzielt werden (siehe Abbildung 5.34 (c)). Als Ursache wird der hohe Ligninanteil und dessen geringe Glasübergangstemperatur gesehen. Die Wärme der Bolzen sorgt für eine Verringerung der Viskosität und die hohen Drücke für ein Eindringen in den Faserverbund des Fügepartners.

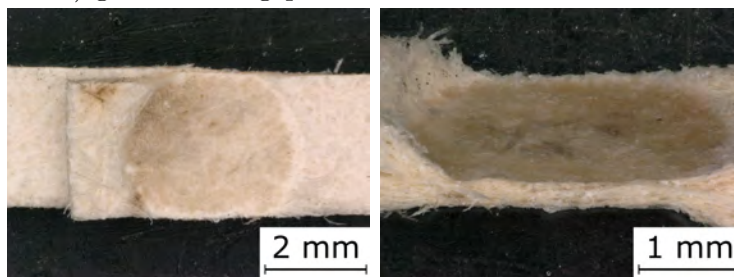
In Abbildung 5.35 sind REM-Aufnahmen eines Querschliffs zweier gefügter Linters-Substrate dargestellt. Die Komprimierung des Faserverbundes und die Verringerung der Zahl der Grenzflächen wird erneut deutlich. Durch die hohen Drücke werden die Fasern teilweise plastisch verformt und in ihrer Geometrie hinsichtlich einer optimalen Packungsdichte angepasst. Eine lokale Trennung der Fasern voneinander ist entweder die Folge der Druckabnahme und der folgenden Ausdehnung der komprimierten Fasern nach Prozessende oder wird durch die mechanische Beanspruchung während des Querschleifens hervorgerufen. Folge dieser Trennung ist das Herausreißen kleinerer Faserverbunde oder Mikrofibrillen. Im mittleren Bereich ist zwischen den ursprünglichen Papieren keine verbleibende Trennung zu erkennen.



(a) Bei einer Bolzentemperatur von rund 250 °C gefügte Linters-Substrate.



(b) Im händischen Zugversuch durch Materialversagen im Randbereich (links) oder flächiges Lösen (rechts) getrennte Fügepartner.



(c) Bei einer Bolzentemperatur von rund 170 °C gefügte CTMP-Substrate.

Abbildung 5.34.: Demonstratoren mittels Druck und Wärme gefügter Papiersubstrate.

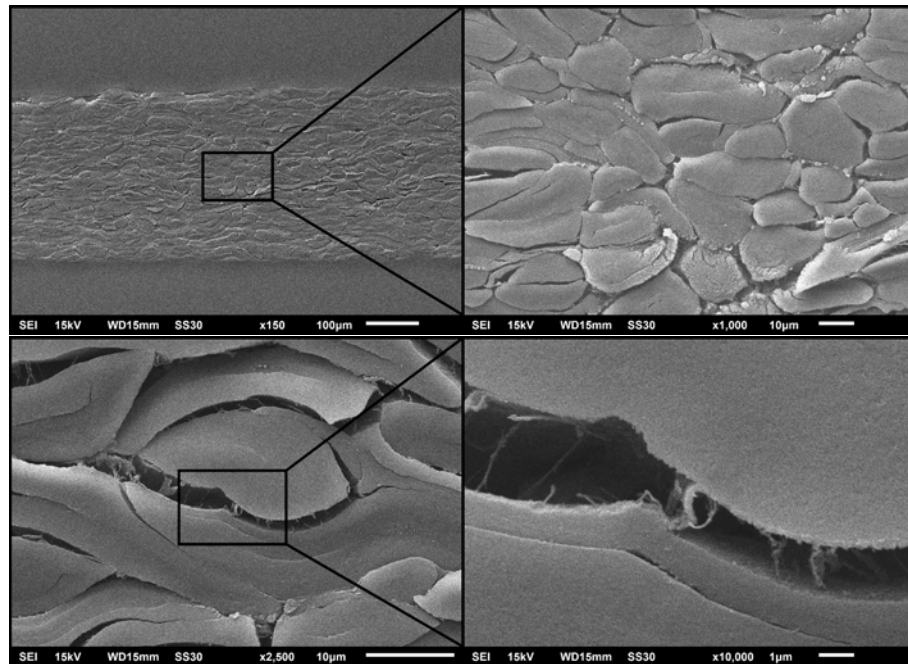


Abbildung 5.35.: REM-Aufnahme des Querschliffs im Bereich der Fügezone (oben) und Detailaufnahme der Grenzfläche zweier Cellulosefasern (unten).

5.3.4. Abschnittszusammenfassung

Die Grunderkenntnis bei den Untersuchungen zur Kombination von Druck und Laserstrahlung ist, dass eine Umwandlung des Papiers nicht durch die Wechselwirkung mit der Strahlung sondern durch die Wärme der Kontaktbolzen bedingt wird. Das Pressen unter erhöhter Temperatur ähnelt einem in der Papierindustrie etablierten Verfahren namens Siegeln. Da wenig Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Vorgänge beim Siegeln unter dem Gesichtspunkt einer Schmelzbildung existieren wurden weiterführende Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter durchgeführt.

Bei einer maximalen Bolzentemperatur von rund 240 °C steigt die Transparenz der Probe mit zunehmender Presskraft. Dies ist auf die Verringerung der Dicke und somit der Lichtstreuung sowie auf die mechanische Zerstörung kristalliner Bereiche zurückzuführen. Letzteres wird durch die Abnahme des totalen Kristallinitätsindex belegt. Amorphe Bereiche erscheinen aufgrund des gleichmäßigeren Brechungsindex transparenter als polykristalline Gebiete. Visuelle Hinweise auf eine verringerte Viskosität sind das Einprägen von Schleifspuren, eine Abnahme der Faserstruktur sowie die Verdrängung und das Austreten des Papiers zwischen den Bolzen. Da in den IR-Spektren nur geringfügige Veränderungen festzustellen sind, kann ein ganzheitliches Schmelzen und somit eine Umwandlung in Cellulose II ausgeschlossen

werden. Die Intensitätszunahme des OH-Streckschwingungspeaks ist nicht auf ein verändertes Bindungsnetzwerk, sondern auf die Absorption von Wasser in amorphen Teilbereichen zurückzuführen. Dies wird durch die gleichermaßen ausgeprägte Zunahme des OHO-Biegeschwingungspeaks belegt.

Sämtliche beschriebenen Veränderungen können auch bei konstanter Presskraft und steigender Bolzentemperatur beobachtet werden. Dies spricht für eine weitere Verringerung der Viskosität mit steigender Temperatur, wodurch die kristallinen Bereiche einfacher mechanisch zerstört werden können.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass zwar einige visuelle Hinweise auf ein Schmelzen vorliegen, die spektroskopischen Untersuchungen jedoch gegen einen Schmelzzustand sprechen. Als Verbindungsmechanismus wird eine leichte Verringerung der Viskosität und ein Aufeinanderpressen der Fasern sowie eine lokale Verbindung durch adhäsive Kräfte gesehen. Mit den vorliegenden Erkenntnissen ist hingegen ein Fügen von Papier möglich, wobei Festigkeiten über der des einfachen Papiers erreicht werden können.

6. Zusammenfassung

Bei der Bestrahlung von Papiersubstraten (Linters, Sulfat, Sulfit und CTMP) mit CO-Laserstrahlung wurden zwei fluenzabhängige Wechselwirkungsregime nachgewiesen, charakterisiert durch Bräunung und Abtrag der Cellulosefasern. Nach dem Abtrag sind Ansammlungen schmelzartiger Rückstände vorzufinden. Die Veränderung des ATR-IR-Spektrums infolge der Bestrahlung sowie die Rückkehr zum Ausgangszustand nach der wässrigen Extraktion deutet auf eine Zersetzung in kurzkettige Zuckermoleküle ohne geordnetes Bindungsnetzwerk hin. Gestützt wird dies durch die Zunahme der amorphen Materialbereiche mit steigender Fluenz, charakterisiert durch den totalen Kristallinitätsindex sowie die Spitzenintensitäten des OH- und des OHO-Schwingungspeaks. Die Existenz eines flüssigen Zustandes während der Laserbestrahlung von Cellulose wurde nachgewiesen sowie dessen Dynamik dokumentiert und hinsichtlich eines Fügeverfahrens bewertet.

Die gezielte Anregung einzelner Molekülschwingungen mittels der resonanten Absorption von Laserstrahlung bei der Wellenlänge $3,0\text{ }\mu\text{m}$ (OH-Streckschwingung) führte zur vermehrten Ansammlung von schmelzartigen Ablagerungen und konnte auf einen Energieübertrag von der angeregten OH-Streckschwingung auf die Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt werden. Der Abtrag bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $3,4\text{ }\mu\text{m}$ (CH-Streckschwingung) weist mehr feinfasrige Strukturen durch die Entstehung und Expansion von Wasserstoffgas in der Faser auf.

Die Untersuchungen zur Kombination von Druck und Laserstrahlung zeigten, dass eine Umwandlung des Papiers nicht durch die Wechselwirkung mit der Strahlung sondern durch die Wärme der Kontaktbolzen bedingt wird. Bei hohen Presskräften und hohen Bolzentemperaturen liegen visuelle Hinweise auf ein Schmelzen, wie eine erhöhte Transparenz, das Einprägen von Schleifspuren oder ein Fließverhalten, vor. Dies ist teilweise auf eine Zunahme der amorphen Teilbereiche sowie auf eine verringerte Viskosität zurückzuführen. Die IR-Spektren weisen nur geringfügige Veränderungen auf, was ein ganzheitliches Schmelzen ausschließt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auf Basis des aktuellen Kenntnisstandes ein Schmelzen von Cellulose nicht möglich ist. Bei der Laserbestrahlung überwiegen pyrolytische Zersetzungsprozesse und bei der Kombination von Druck und Wärme finden ebenfalls Umwandlungsprozesse statt, die nicht dem ganzheitlichen Schmelzen zuzuordnen sind. Jedoch ermöglicht letzteres Verfahren bereits ein Fügen von Papier.

7. Ausblick

Bei den Untersuchungen zur Blitzpyrolyse von Cellulose wurde eine flüssige Phase mit einer Lebensdauer von einigen 10 ms identifiziert. Um diese Kurzzeitschmelze für einen Fügeprozess nutzen zu können wird eine neue Ausführung der Pressvorrichtung mit zwei gegenläufig rotierenden Rollen entwickelt (siehe Abbildung 7.1). Die Laserbestrahlung erfolgt mittels CO-Laserstrahlung und führt zur Bildung von schmelzförmigen Substanzen im Kontaktbereich. Ziel ist die Entfernung dieser aus dem Einflussbereich der Laserstrahlung, bevor sie endgültig zersetzt werden. Die entstehende stoffschlüssige Verbindung ist mehr dem Kleben als dem Schweißen zuzuordnen.

Für eine Fortführung der spektroskopischen Versuche zur resonanten Anregung von Molekülschwingungen sind höhere Pulsenergien bzw. Leistungen nötig. Für die Anregung der OH-Streckschwingung bei einer Wellenlänge von ca. 3 μm bietet sich die Verwendung eines Er:YAG-Lasers an.

Die Erkenntnisse im Umgang mit der aktuellen Pressvorrichtung stellen die Grundlagen für einige nachfolgende Untersuchungen dar. So sollen ausführliche Zugprüfversuche an direkt bestrahlten sowie indirekt geheizten Proben durchgeführt werden. Das Heizen der Kontaktbolzen kann statt mit Laserstrahlung induktiv oder elektrisch erfolgen, da diese Varianten einen geringeren Temperaturgradienten sowie eine genauere Einstellung von Heizdauer und Temperatur bieten.

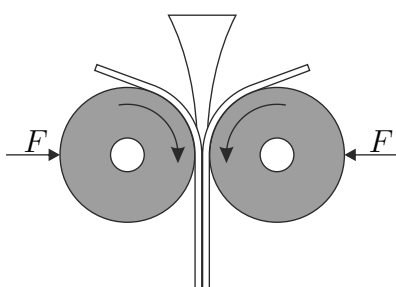


Abbildung 7.1.: Rollenbasierte Vorrichtung zur Ausnutzung der Kurzzeitschmelze.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate polymers*, 90(2):735–764, 2012.
- [2] F. J. Kolpak and J. Blackwell. Determination of the structure of cellulose ii. *Macromolecules*, 9:273–278, 1976.
- [3] H. Günzler and H. M. Heise. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. VCH, Weinheim, 3., neubearb. Aufl. edition, 1995.
- [4] T. Pflug, M. Olbrich, and A. Horn. Surface modifications of poly(methyl methacrylate) induced by controlled electronic and molecular vibrational excitation applying ultrafast mid-ir laser radiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(33):20210–20220, 2019.
- [5] J. Suzuki, J.-I. Azuma, T. Koshijima, K. Okamura, and H. Okamoto. Characterization of mono- and oligosaccharides produced by co2 laser irradiation on cellulose. *Chemistry Letters*, pages 481–484, 1983.
- [6] National Institute of Standards and Technology. Nist chemistry webbook, srđ 69.
- [7] A. C. O’Sullivan. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4:173–207, 1997.
- [8] J. Schröter and F. Felix. Melting cellulose. *Cellulose*, 12(2):159–165, 2005.
- [9] E. L. Back. Cellulose bei hohen temperaturen: selbstvernetzung, glasumwandlung und schmelzen unter einwirkung von laserstrahlen. *Papier*, 27:475–483, 1973.
- [10] S. B. Nordin, J. O. Nyren, and E. L. Back. An indication of molten cellulose produced in a laser beam. *Textile Research Journal*, 1974.
- [11] E. L. Back, S. B. Nordin, and J. Nyrén. An indication of molten cellulose produced in a laser beam - additional informations. *Textile Research Journal*, 1974.

-
- [12] R. F. Boyer. The relation of transition temperatures to chemical structure in high polymers. *Rubber Chemistry and Technology*, 36:1303–1421, 1963.
- [13] G. Kwon, S. Kuga, K. Hori, M. Yatagai, K. Ando, and N. Hattori. Saccharification of cellulose by dry pyrolysis. *Journal of Wood Science*, 52(5):461–465, 2006.
- [14] A. R. Teixeira, K. G. Mooney, J. S. Kruger, C. L. Williams, W. J. Suszynski, L. D. Schmidt, D. P. Schmidt, and P. J. Dauenhauer. Aerosol generation by reactive boiling ejection of molten cellulose. *Energy and Environmental Science*, 4(10):4306, 2011.
- [15] D. Domin, V. Man, N. Van-Oanh, J. Wang, T. Kawasaki, P. Derreumaux, and P. Nguyen. Breaking down cellulose fibrils with a mid-infrared laser. *Cellulose*, 25(10):5553–5568, 2018.
- [16] F. Shafizadeh, R. H. Furneaux, T. G. Cochran, J. P. Scholl, and Y. Sakai. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 23:3525–3539, 1979.
- [17] O. Boutin, M. Ferrer, and J. Lédé. Radiant flash pyrolysis of cellulose—evidence for the formation of short life time intermediate liquid species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47:13–31, 1998.
- [18] O. Boutin, M. Ferrer, and J. Lédé. Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, 57:15–25, 2002.
- [19] P. J. Dauenhauer, J. L. Colby, C. M. Balonek, W. J. Suszynski, and L. D. Schmidt. Reactive boiling of cellulose for integrated catalysis through an intermediate liquid. *Green Chemistry*, 11(10):1555, 2009.
- [20] H. Hart, L. E. Craine, D. J. Hart, and N. Kindler. *Organische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. edition, 2002.
- [21] J. Peters. *Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösemitteln*. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2004.
- [22] M. L. Nelson and R. T. O’Connor. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. part ii. a new infrared ratio for estimation

- of crystallinity in celluloses i and ii. *Journal of Applied Polymer Science*, 8:1325–1341, 1964.
- [23] G. R. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin Heidelberg, 1997.
- [24] R. E. Popil. *Physical testing of paper*. Atlanta, Georgia, 2017.
- [25] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie*, 41:48–76, 2002.
- [26] E. T. J. Nibbering and T. Elsaesser. Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase. *Chemical reviews*, 104(4):1887–1914, 2004.
- [27] T. Heinze, O. A. El Seoud, and A. Koschella. *Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties*. 2018.
- [28] L. M. J. Kroon-Batenburg and J. Kroon. The crystal and molecular structures of cellulose i and ii. *Glycoconjugate Journal*, 14:677–690, 1997.
- [29] A. M. Bocek. Effect of hydrogen bonding on cellulose solubility in aqueous and nonaqueous solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76(1711-1719), 2003.
- [30] J. Podlech, S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, P. Kreitmeier, and A. Ledermann, editors. *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*. Lehmanns Media, Berlin, 3., überarb. aufl. edition, 2014.
- [31] H. Günzler and H. Böck. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Studienbücher der Instrumentellen Analytik. VCH, Weinheim, 2., überarb. aufl., 4. nachdr edition, 1995.
- [32] F. L. Pedrotti. *Optik für Ingenieure*. Springer, Berlin, 2. aufl. edition, 2002.
- [33] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, and P. Roy. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *The Journal of Chemical Physics*, 122(18):184509, 2005.
- [34] D. Caulfield and S. Zauscher. Relaxation phenomena in hydrogen-bond-dominated solids. In *3rd International Symposium Moisture and Creep Effects on Paper, Board and Containers*, 1997.
- [35] J. Kolar, M. Strlic, S. Pentzien, and W. Kautek. Near-uv, visible and ir pulsed laser light interaction with cellulose. *Applied Physics A*, 71:87–90, 2000.

-
- [36] C. Y. Liang and R. H. Marchessault. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. ii. native celluloses in the region from 640 to 1700 cm^{-1} . *Journal of Polymer Science*, 39:269–278, 1959.
- [37] M. Fan, D. Dai, and B. Huang. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In S. Salih, editor, *Fourier Transform - Materials Analysis*. InTech, 2012.
- [38] N. V. Ivanova, E. A. Korolenko, E. V. Korolik, and R. G. Zhibankov. Ir spectrum of cellulose. *Journal of Applied Spectroscopy*, 51(2):847–851, 1989.
- [39] Y. El Khoury and P. Hellwig. Far infrared spectroscopy of hydrogen bonding collective motions in complex molecular systems. *Chemical communications*, 53(60):8389–8399, 2017.
- [40] H. Graener, T. Q. Ye, and A. Laubereau. Ultrafast dynamics of hydrogen bonds directly observed by time-resolved infrared spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 90(7):3413–3416, 1989.
- [41] S. Woutersen, U. Emmerichs, and H. J. Bakker. A femtosecond midinfrared pump-probe study of hydrogen-bonding in ethanol. *The Journal of Chemical Physics*, 107(5):1483–1490, 1997.
- [42] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, and P. L. Geissler. Ultrafast hydrogen-bond dynamics in the infrared spectroscopy of water. *Science*, 301(5640):1698–1702, 2003.
- [43] Y. Maréchal and H. Chanzy. The hydrogen bond network in ib cellulose as observed by infrared spectrometry. *Journal of Molecular Structure*, 523:183–196, 2000.
- [44] N. V. Ivanova, E. A. Korolenko, E. V. Korolik, and R. G. Zhibankov. Ir spectrum of cellulose. 1989.
- [45] H. Kasprzyk and K. Wichlacz. Some aspects of estimation of the crystallinity of gamma radiation wood cellulose by ftir spectroscopy and x-ray diffraction techniques. *Acta Scientiarum Polonorum*, 3:73–84, 2004.
- [46] M. L. Nelson and R. T. O'Connor. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. part i. spectra of lattice types i, ii, iii and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 8:1311–1324, 1964.

-
- [47] R. T. O'Connor, E. F. DuPré, and D. Mitcham. Applications of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons part i: Physical and crystalline modifications and oxidation. *Textile Research Journal*, pages 382–392, 1958.
- [48] M. Poletto, H. L. Ornaghi, and A. J. Zattera. Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties. *Materials*, 7:6105–6119, 2014.
- [49] F. G. Hurtubise and H. Krassig. Classification of fine structural characteristics in cellulose by infared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 32(2):177–181, 1960.
- [50] B. J. Garrison and R. Srinivasan. Laser ablation of organic polymers: Microscopic models for photochemical and thermal processes. *Journal of Applied Physics*, 57(8):2909–2914, 1985.
- [51] S. L. Johnson. *Resonant-infrared laser ablation of Polymers: mechanisms ans applications*. Dissertation, 2008.
- [52] R. Srinivasan. Ablation of polymers and biological tissue by ultraviolet lasers. *Science (New York, N.Y.)*, 234(4776):559–565, 1986.
- [53] T. Pflug, M. Olbrich, R. Roesch, U. S. Schubert, H. Hoppe, and A. Horn. Investigations on the modification of pmma by ultrafast laser radiation from the uv to the mid-ir spectral range. *Optics and Lasers in Engineering*, 111:130–134, 2018.
- [54] H.-W. Rösler. Membrantechnologie in der prozessindustrie – polymere membranwerkstoffe. *Chemie Ingenieur Technik*, 77(5):487–503, 2005.
- [55] L. H. Sperling. *Introduction to physical polymer science*. Wiley, Hoboken N.J., 4th ed. edition, 2006.
- [56] R. Klein. *Laser Welding of Plastics*. Wiley, Hoboken, 2nd ed. edition, 2013.
- [57] L. Szcześniak, A. Rachocki, and J. Tritt-Goc. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*, 15(3):445–451, 2008.
- [58] S. S. Paes, S. Sun, W. MacNaughtan, R. Ibbett, J. Ganster, T. J. Foster, and J. R. Mitchell. The glass transition and crystallization of ball milled cellulose. *Cellulose*, 17(4):693–709, 2010.

-
- [59] Manfred D. Lechner, Klaus Gehrke, and Eckhard H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Springer Spektrum, Berlin, 5. Aufl. edition, 2014.
- [60] A. M. A. Nada and M. L. Hassan. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 67:111–115, 2000.
- [61] J. Y. Yeo, B. L. F. Chin, J. K. Tan, and Y. S. Loh. Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. *Journal of the Energy Institute*, 92(1):27–37, 2019.
- [62] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13):1781–1788, 2007.
- [63] M. W. Hopkins, M. J. Antal, and J. G. Kay. Radiant flash pyrolysis of biomass using a xenon flashtube. *Journal of Applied Polymer Science*, 29:2163–2175, 1984.
- [64] H. Piili. A theory of interaction mechanism between laser beam and paper material. *Physics Procedia*, 78:163–173, 2015.
- [65] H. Bansa. Papierchemie: einige unentbehrliche grundbegriffe. In H. Bansa, G. Brannahl, C. Köttelwesch, and O. Wächter, editors, *Dauerhaftigkeit von Papier*, pages 1–11, 1979.
- [66] H. Wust. *Die Wirkung von Laserstrahlung auf strukturelle, chemische und physikalische Eigenschaften von Holz: Zugl.: Dresden, Techn. Univ., Diss., 2005*. Berichte aus der Werkstofftechnik. Shaker, Aachen, 2006.
- [67] L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29:786–794, 1959.
- [68] Jürgen Blechschmidt. *Taschenbuch der Papiertechnik*. Carl Hanser Fachbuchverlag, Leipzig, 1. Aufl. edition, 2010.
- [69] G. Martin. *Holz- und Fasereigenschaften von Fichte (Picea abies (L.) Karst) - Auswirkungen auf die Qualität von Steinschliff und holzhaltigen Grafischen Papieren*. Dissertation, Freiburg im Breisgau, 2008.
- [70] M. A. Friese and S. Banerjee. Lignin determination by ft-ir. *Applied Spectroscopy*, 46:246–248, 1992.

-
- [71] Coherent. *Operators Manual Astrella: Ultrafast Amplifier Laser System*.
- [72] Coherent. *Operators Manual Revolution: High-Power Q-Switched Laser System*.
- [73] F. Shimazu and C. Sterling. Effect of wet and dry heat on structure of cellulose. *Journal of Food Science*, 31:548–551, 1966.
- [74] Pushkaraj R. Patwardhan, Robert C. Brown, and Brent H. Shanks. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose. *ChemSusChem*, 4(5):636–643, 2011.
- [75] J. M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 7:196–198, 1982.
- [76] P. W. French, T. Li, J. Clowes, W. Perrie, M. Sharp, D. Liu, and K. G. Watkins. Ultrafast short pulse laser material processing of aerospace materials. In F. Vollertsen, editor, *Lasers in manufacturing 2007 : proceedings of the Fourth International WLT-Conference Lasers in Manufacturing*, Stuttgart, 2007. AT-Fachverlag.
- [77] Beat Neuenschwander, Guido F. Bucher, Christian Nussbaum, Benjamin Joss, Martin Muralt, Urs W. Hunziker, and Peter Schuetz. Processing of metals and dielectric materials with ps-laserpulses: results, strategies, limitations and needs. In H. Niino, M. Meunier, B. Gu, and G. Hennig, editors, *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing XV*, SPIE Proceedings. SPIE, 2010.
- [78] P. Calvini and A. Gorassini. Ftir – deconvolution spectra of paper documents. *Restaurator*, pages 48–66, 2002.
- [79] S. Janardhnan and M. M. Sain. Isolation of cellulose microfibrills - an enzymatic approach. *Bioresources*, 1:176–188, 2006.
- [80] Günter Bleisch, Horst-Christian Langowski, and Jens-Peter Majschak. *Lexikon Verpackungstechnik*. Behr, Hamburg, 2. Aufl. [stark überarb., erg. und erw.] edition, 2014.
- [81] F. C. Stehling and P. Meka. Heat sealing of semicrystalline polymer films. ii. effect of melting distribution on heat-sealing behavior of polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 51:105–119, 1994.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich der Arbeitsgruppe „Mikromaterialbearbeiten“ des Fraunhofer IWS und insbesondere Herrn Dr. Michael Panzner für die interessante Aufgabenstellung und die freundliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe danken. Darüber hinaus danke ich Herrn Thomas Kuntze für die Unterstützung bei der Verwendung der Hochgeschwindigkeitskamera.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern des Fraunhofer IWS für die vielseitige Unterstützung in sämtlichen Belangen sowie die Ermöglichung einer Vielzahl von Versuchen danken. Explizit zu nennen sind: Thomas Wanski, Georg Schellhorn, Beate Leupolt, Philipp Mohlau, und Steffen Schenk.

Schlussendlich gebührt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn für die Betreuung der Arbeit und die Möglichkeit der Durchführung von Versuchen im Labor der Arbeitsgruppe „DusL“ mein Dank. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Herrn Theo Pflug herzlich bedanken.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 19. Dezember 2019

Florian Lull

A. IR-Spektroskopie

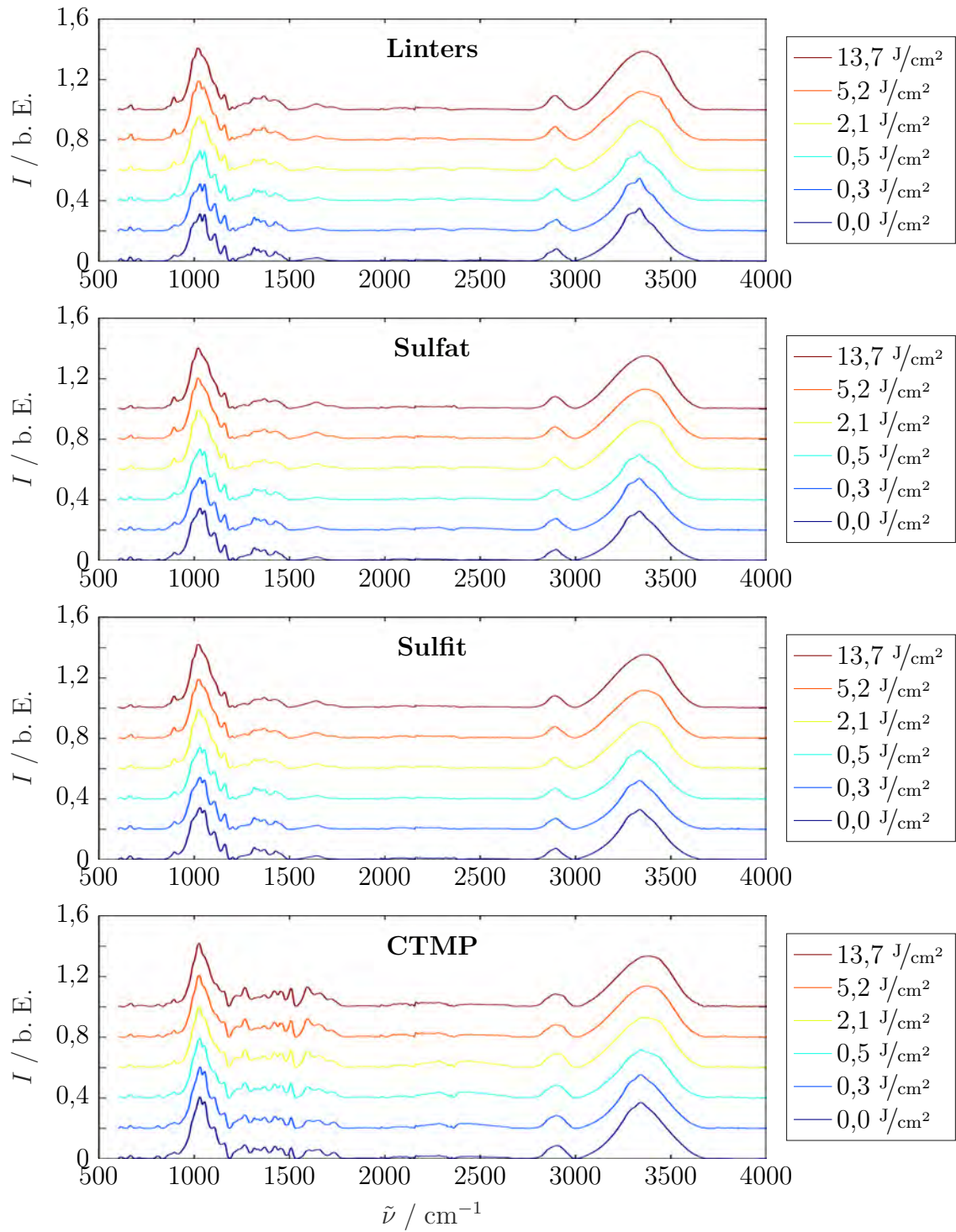


Abbildung A.1.: Intensität als Funktion der Wellenzahl der bestrahlten Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.

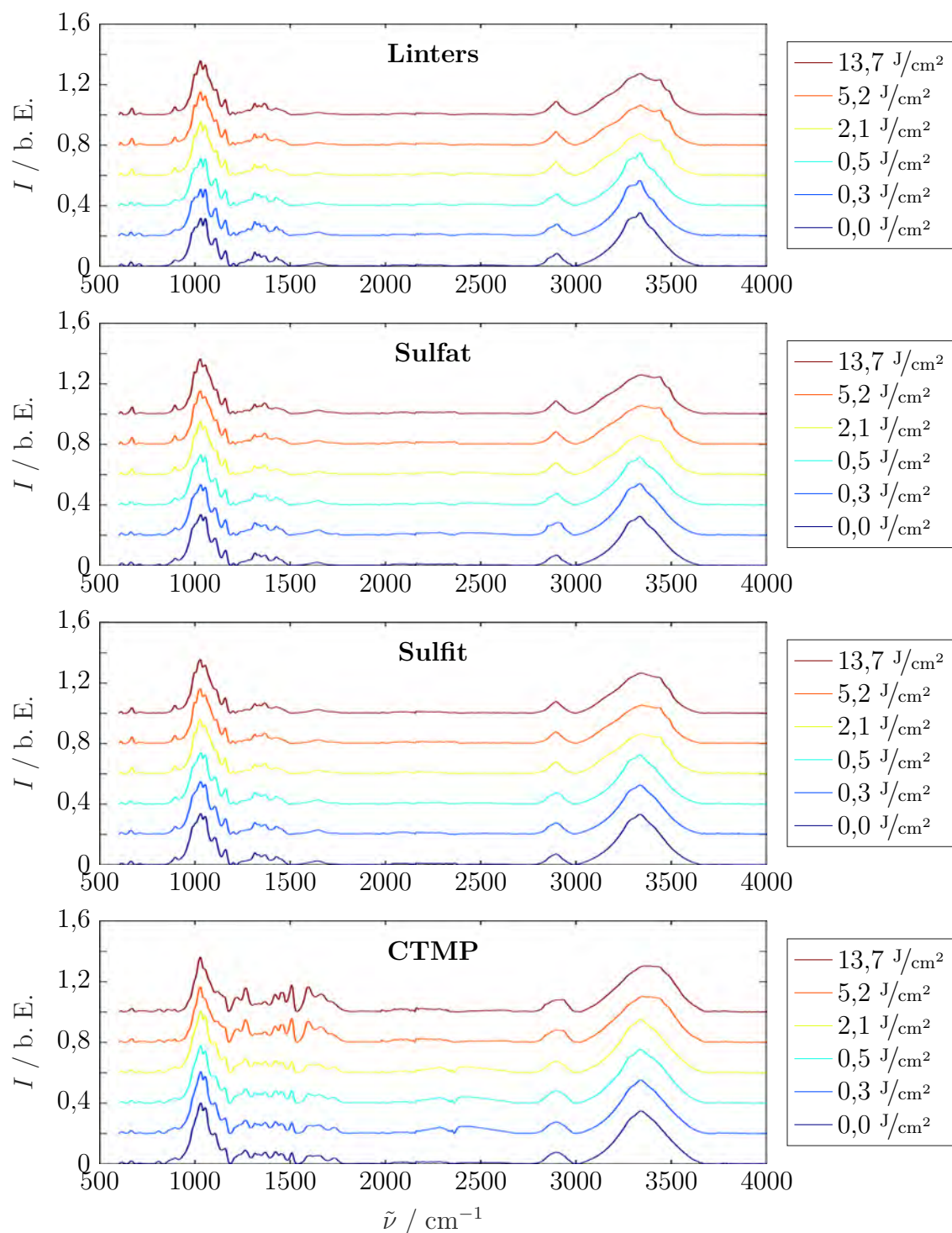


Abbildung A.2.: Intensität als Funktion der Wellenzahl der bestrahlten und wässrig extrahierten Substrate in Abhängigkeit der Laserfluenz.

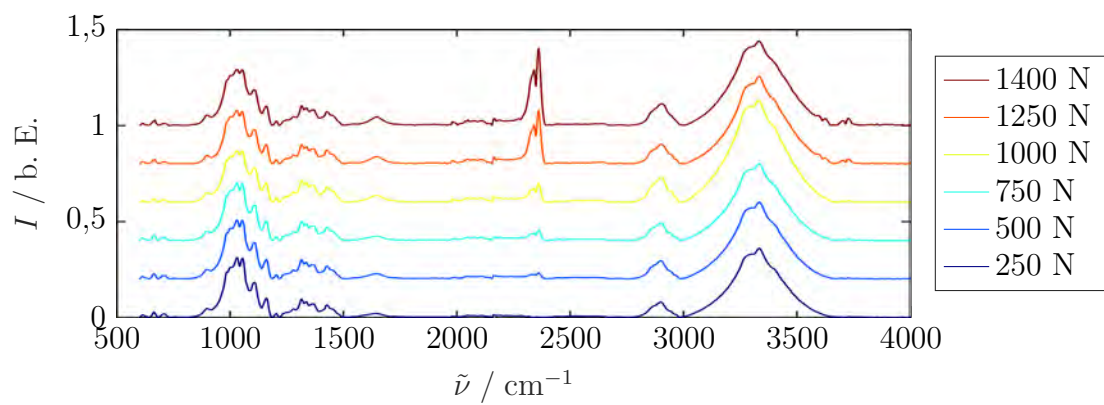


Abbildung A.3.: Intensität als Funktion der Wellenzahl der mit Druck und Wärme beaufschlagten Papiersubstrate in Abhängigkeit der Presskraft.

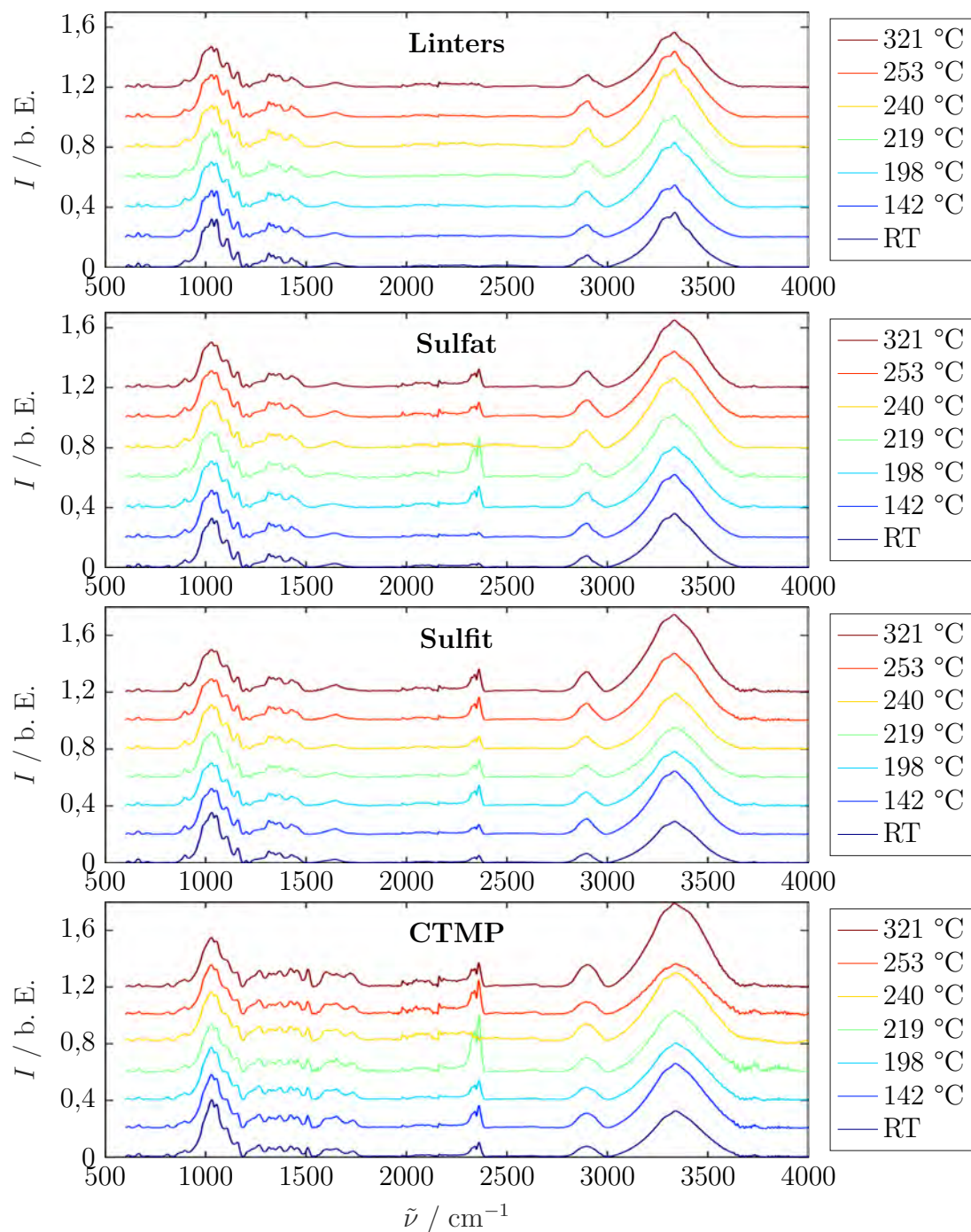


Abbildung A.4.: Intensität als Funktion der Wellenzahl der mit Druck und Wärme beaufschlagten Papiersubstrate in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.